



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**CAMPUS DE CURITIBA**  
**DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**E DE MATERIAIS - PPGEM**

**LILIAN MACHADO MOYA**

**EFEITOS DA RADIAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES**  
**ELETROQUÍMICAS DA POLIANILINA**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURITIBA**

**FEVEREIRO - 2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LILIAN MACHADO MOYA

# **EFEITOS DA RADIAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA POLIANILINA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

**Orientador:** Prof. Carlos M. G. S. Cruz, Dr.

**Co-orientador:** Prof. João B. Floriano, Dr.

**CURITIBA**

**FEVEREIRO – 2006**

## TERMO DE APROVAÇÃO

LILIAN MACHADO MOYA

# EFEITO DA RADIAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA POLIANILINA

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

---

Prof. Silvio Luiz de Mello Junqueira, Doutor  
Coordenador de Curso

### **Banca Examinadora**

---

Prof. Haroldo de A. Ponte, Doutor  
(Universidade Federal do Paraná)

---

Prof. Paulo César Borges, Doutor  
(Universidade T. F. do Paraná)

---

Prof. Júlio C. R. de Azevedo, Doutor  
(Universidade T. F. do Paraná)

---

Prof. Carlos M. G. da S. Cruz, Doutor  
(Universidade T. F. do Paraná)

Curitiba, 17 de fevereiro de 2006

Dedico esta Dissertação ao meu querido marido Daniel, a meus pais, Waldevino e Zuleica e aos meus irmãos, Eduardo, Leisi e Lisiani, que, com carinho, sempre me apoiaram e me incentivaram.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as bênçãos a mim concedidas.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Carlos Cruz pelo seu apoio, amizade, dedicação, ensinamentos, confiança e oportunidade oferecida, pela sua incansável e valiosa orientação, por tudo que representa para mim.

Ao Prof. Dr. João Batista Floriano, pela co-orientação deste trabalho e importante contribuição para sua realização.

A meus pais, por tudo que sou e por tudo que fizeram e fazem por mim.

Ao meu querido marido Daniel pelo apoio, compreensão, ajuda, paciência e pelas inúmeras idas e vindas do CEFET.

Aos meus colegas de mestrado, Sirléia, César, Evandro, Janine, pelo grande apoio e convívio ao longo do período.

A minha amiga Adailze por sua dedicação, amizade, confiança, por nossos estudos e conversas.

Ao amigo Arten por estar sempre disposto a me ajudar, por sua amizade.

Aos amigos da Federal, em especial a Patrícia e a Nice.

A instituição CEFET-PR pela estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

A todos os professores e funcionários, que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, particularmente a Sueli.

A todos os professores do PPGEM com os quais tive a oportunidade de convivência durante esse período.

Aos professores da comissão examinadora.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

“Sei que meu trabalho é uma gota no oceano, mas sem ele, o oceano seria menor.” (Madre Teresa de Calcutá)

MOYA, Lilian Machado, **Efeitos da Radiação sobre Propriedades Eletroquímicas da Polianilina**, 2006, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

## RESUMO

O presente trabalho apresenta-se dividido em duas etapas. Na primeira encontra-se o estudo sobre a eletropolimerização da polianilina sobre eletrodo de platina e carbono grafite em meio eletrolítico composto por ácido sulfúrico, sulfato de sódio e anilina. Os intervalos de potenciais variaram entre 0,05 V e 1,4 V para o primeiro ciclo voltamétrico e entre 0,05 V e 1,0 V para os demais ciclos de crescimento. As medidas das correntes capacitivas foram realizadas em potenciais de 0,05 V a 0,80 V, onde as propriedades do filme polimérico se mantêm inalteradas. Esse estudo resultou na verificação das propriedades catalíticas do carbono grafite, satisfatórias, para utilização deste como substrato para eletrodeposição da polianilina. Na segunda etapa desse trabalho foi estudado o comportamento da polianilina, crescida da mesma maneira sobre o substrato de carbono grafite, quando exposta a radiações natural/artificial, ultravioletas e raios-X. Esses estudos procuraram verificar o período de estabilidade da polianilina e a influência dessas radiações não ionizantes e ionizantes sobre as propriedades elétricas do polímero de acordo com a dose de radiação absorvida pelo material. Foi constatado através dos resultados comparativos entre os eletrodos que sofreram exposição de radiação não ionizante e os eletrodos que ficaram ao abrigo da luz, que a polianilina tem suas propriedades elétricas reduzidas durante um determinado período e depois se estabiliza. Esse processo ocorre independentemente do filme polimérico estar exposto ou não a estas radiações não ionizantes. Para os eletrodos submetidos à radiação ultravioleta constatou-se que o filme polimérico sofre uma maior redução em suas propriedades elétricas, comprovando uma maior interação dessa radiação com a polianilina. Já para a radiação X, observou-se muito pouca interação devido ao fato do material se mostrar praticamente transparente a esta elevada energia.

**Palavras-chave:** Polianilina, Radiação Ultravioleta, Sensor de Radiação.

MOYA, Lilian Machado, **Efeitos da Radiação sobre Propriedades Eletroquímicas da Polianilina**, 2006, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

## ABSTRACT

The present work is divided in two steps. Firstly, the study is about aniline electropolymerization on platinum electrode and carbon graphite. The way of reaction was sulfuric acid and sodium sulfate as electrolytic ambient. The potential intervals have varied between 0,05 V and 1,4 V for the first voltametric cycle and between 0,05 V and 1,0 V for the others growth cycles. The capacitives currents measures had been carried through from 0,05 V to 0,80 V, potentials where polymeric film properties keep unchanged. This study has shown that the catalitic properties of carbon are satisfactory, for being used as substratum for electroplating of the aniline. Secondly step it was studied the polyaniline grown behavior in the same way on the carbon graphite substratum when displayed to the natural/artificial, ultraviolet and X-rays radiations. These studies had aimed to verify the polyaniline stability period and the influence of not ionizing and ionizing radiations on the electrochemical properties of polymer according to the dose of material absorbed radiation. It was evidenced through the comparative results between the electrodes that had suffered exposition from not ionizing radiation, and the electrodes that had been in the dark that the polyaniline has its electrochemical properties reduced. This process occurs apart from the polymeric film is on not displayed to not ionizing radiations. For the electrodes which were submitted to the ultraviolet radiation, it was evidenced that the polymeric film suffer a big reduction in its electrochemical properties, proving a bigger interaction of this radiation with the polyaniline. On the other hand, for radiation X, little interaction was observed, due to the fact the material was almost transparent to this high energy.

**Keywords:** Polyaniline, Ultraviolet Radiation, Radiation Sensor.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivo .....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Polímeros .....	4
2.2 Polímeros Condutores.....	6
2.2.1 Estrutura eletrônica de polímeros conjugados.....	10
2.3 Polianilina .....	13
2.3.1 Síntese da polianilina .....	16
2.3.2 Mecanismos de polimerização da polianilina .....	18
2.3.3 Dopagem.....	20
2.4 Polímeros Condutores e suas Aplicações .....	23
2.4.1 Polímeros condutores aplicados a sensores .....	26
2.5 Técnicas Eletroquímicas .....	30
2.5.1 Voltametria .....	32
2.6 Radiações Ionizantes .....	36
2.6.1 Interação da radiação com a matéria.....	38
2.6.2 Interação da radiação com polímeros .....	42
2.6.3 Degradação de polímeros expostos à radiação.....	44
2.6.4 Degradação da polianilina.....	47
3 EXPERIMENTAL .....	50
3.1 Reagentes e Soluções .....	50
3.2 Eletrodos .....	51
3.3 Cella Eletroquímica .....	53
3.4 Instrumentação e Técnica Analítica .....	54
3.5 Caracterização das Propriedades Eletroquímicas da Polianilina .....	55
3.5.1 Síntese eletroquímica da polianilina sobre eletrodo de carbono grafite .....	56
3.5.2 Síntese eletroquímica sobre eletrodo de platina .....	57
3.6 Exposição da Polianilina a Radiação .....	57

3.6.1	Radiação natural e artificial .....	58
3.6.2	Radiação ultravioleta .....	58
3.6.3	Raio X.....	59
3.7	Massa Polimérica Fotodesativada .....	59
3.8	Microscopia Óptica .....	60
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
4.1	Características do Processo de Crescimento .....	61
4.2	Medidas de Capacitância .....	65
4.3	Propriedades Eletroquímicas e Radiações .....	69
4.3.1	Radiação natural e artificial .....	70
4.3.2	Radiação ultravioleta .....	72
4.3.3	Raios - X.....	74
4.4	Microscopia Óptica .....	76
4.5	Modelo do Filme .....	77
<b>5</b>	<b>CONCLUSões .....</b>	<b>81</b>
5.1	Conclusões Gerais .....	81
5.2	Propostas para Trabalhos Futuros.....	82
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Variação de uma dada propriedade do polímero como função de sua massa molecular (CANEVAROLO, 2002).....	5
Figura 2.2 - Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores (CHIACHIO, 2004). ....	9
Figura 2.3 - Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais localizados; (b) Orbitais $\pi$ não localizados (BORGES, 2001).....	11
Figura 2.4 – Estado reduzido e oxidado da polianilina (MATTOSO, 1996).	14
Figura 2.5 – Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina (DALMOLIN <i>et al.</i> , 2004).....	14
Figura 2.6 – Mecanismo proposto para polimerização da anilina (WEI <i>et al.</i> , 1990).	19
Figura 2.7 - Diagrama da modificação da banda proibida com a dopagem, onde BC representa a banda de condução e BV a banda de valência (KAHOL <i>et al.</i> , 2003).....	21
Figura 2.8 - No processo de dopagem de semicondutores inorgânicos ocorre a adição de elétrons na banda de condução (dopagem tipo n) ou a remoção de elétrons da banda de valência (dopagem tipo p). ....	21
Figura 2.9 - (a) Unidades oxidada e reduzida de cadeias de polianilina. Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipolaron; (c) dois polarons na leucoesmeraldina; e (d) de um polaron na unidade oxidada da Pani.....	22
Figura 2.10 - Processo de dopagem da polianilina por HCl no estado esmeraldina (CONSOLIN, 2002).....	23
Figura 2.11 - Forma típica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência durante uma varredura completa em um experimento de Voltametria Cíclica (CRUZ T., 2000). ....	34
Figura 2.12 - Voltamograma para um sistema eletroquímico reversível (MUNFORD, 1998).....	35

Figura 2.13 - Primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito (em destaque o "laço de nucleação"), (MUNFORD,1998).....	36
Figura 2.14 – Incidência de radiação sobre um material absorvedor.....	39
Figura 2.15 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico (TAUHATA <i>et al.</i> , 2003).....	40
Figura 2.16 – Representação esquemática do efeito Compton (TAUHATA <i>et al.</i> , 2003).....	41
Figura 2.17 – Representação esquemática da produção de par (TAUHATA <i>et al.</i> , 2003).....	42
Figura 2.18 - Esquema simplificado das etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno (ANDRADY <i>et al.</i> , 1998).....	46
Figura 2.19 – Efeito da radiação sobre o Poliestireno (SUYICHUK e WHITE, 2000). .....	46
Figura 2.20 – Irradiação da Polianilina na presença de água (LIMA, 1999).....	48
Figura 3.1 – Eletrodo de platina.....	51
Figura 3.2 – Eletrodo de trabalho composto por carbono grafite embutido em resina epóxi.....	52
Figura 3.3 – (a) eletrodo de referencia e (b) eletrodo auxiliar.....	52
Figura 3.4 – Esquema da célula eletroquímica utilizada na realização das medidas voltamétricas.....	53
Figura 3.5 – Fotografia do conjunto de equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos: Potenciostato/Galvanostato; computador dedicado ao sistema e célula eletroquímica. ....	54
Figura 3.6 - Esquema mostrando a célula conectada a um sistema potenciostático.....	55
Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos característicos de crescimento da polianilina sobre substrato de platina (A1 - para crescimento até 20 ciclos e A2 - para 40 ciclos) e substrato de grafite (B1 – para crescimento até 20 ciclos e B2 – para 40 ciclos). As velocidades de varredura variaram de 10 a 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	62

- Figura 4.2 – Carga acumulada ao longo dos diversos estágios de crescimento em função do número de ciclos. Crescimento sobre platina em velocidades de 20 e 40 mV/s (A1 e A2) , crescimento sobre grafite em velocidades de 20 e 40 mV.s<sup>-1</sup> (B1 e B2). .....64
- Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos da polianilina depositada sobre platina (A1) e grafite (B1) no estágio correspondente a 40 ciclos para as velocidades de varredura de 10, 20, 30, 40 e 50 mV.s<sup>-1</sup> no intervalo de potenciais de 50 a 800 mV. O limite de potencial anódico é suficientemente pequeno para que o perfil voltamétrico não se altere durante as sucessivas varreduras. ....66
- Figura 4.4 – Densidades de correntes capacitivas relativas às diferentes velocidades de varredura para a polianilina eletrodepositada sobre platina crescida a velocidade de 20 mV.s<sup>-1</sup> (A1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (A2) e carbono grafite crescido a 20 mV.s<sup>-1</sup> (B1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (B2) respectivamente, no intervalo de potenciais entre 0,05 V e 0,80 V. Os estágios de crescimento estão indicados em termos de número de ciclos (NC). ....67
- Figura 4.5 – Curvas de capacitância aparente como função da carga anódica acumulada, para polianilina sintetizada em meio sulfúrico, sobre platina : 20 mV.s<sup>-1</sup> (A1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (A2) e sobre carbono grafite : 20 mV.s<sup>-1</sup> (B1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (B2), no intervalo de potenciais entre 0,05 V e 0,80 V. ....68
- Figura 4.6 – Voltamograma de acompanhamento do decaimento das propriedades redox da polianilina em função do tempo de exposição a radiação não ionizante. ....70
- Figura 4.7 – Gráfico de decaimento das correntes de pico anódico em função do tempo de exposição. A curva (-●-) representa os eletrodos que não sofreram exposição e a curva (-■-), os eletrodos submetidos a radiação natural e artificial. ....71
- Figura 4.8 – Gráfico do decaimento da carga voltamétrica da polianilina em função do tempo. A curva (-●-) representa os eletrodos que não sofreram exposição e a curva (-■-) representa os eletrodos submetidos a radiação natural e artificial. ....71
- Figura 4.9 – Voltamograma de decaimento da corrente anódica, devido a exposição dos eletrodos à radiação ultravioleta, em função do tempo. ....72

- Figura 4.10 – Gráfico comparativo do decaimento da corrente de pico anódico, em função do tempo, para eletrodos submetidos a exposição de radiação natural/artificial (-•-) e eletrodos expostos a radiação ultravioleta (-•-). .....73
- Figura 4.11 - Gráfico comparativo do decaimento da carga anódica, em função do tempo, para eletrodos submetidos a exposição de radiação natural/artificial (-•-) e eletrodos expostos a radiação ultravioleta (-•-). .....73
- Figura 4.12 – Voltamograma de decaimento da corrente anódica devido à exposição dos eletrodos à radiação X em função do tempo. ....75
- Figura 4.13 – Imagens de microscopia óptica dos filmes poliméricos expostos as diferentes radiações (natural/artificial, ultravioleta e raio-X) e também do filme que não sofreu exposição de radiação. ....76
- Figura 4.14 – Exemplo do decréscimo da corrente relativa ao primeiro pico anódico em função do inverso do tempo de exposição. O fenômeno segue uma cinética de segunda ordem. ....78
- Figura 4.15 – Exemplo do decréscimo da corrente relativa ao primeiro pico anódico em função do tempo de exposição. Nesse caso o fenômeno segue uma cinética de primeira ordem. ....79
- Figura 4.16 – Esquema do modelo proposto para crescimento da polianilina, partindo do substrato isolado, passando pelo crescimento do filme até o início da formação de um sistema polimérico bifásico. ....80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Estrutura de alguns polímeros condutores mais comuns.....	7
Tabela 2.2 - Diferentes intervalos de energia encontrados para polímeros condutores (BORGES, 2001).....	12
Tabela 2.3 - Algumas aplicações de polímeros condutores (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).....	24
Tabela 2.4 – Família das Radiações Eletromagnéticas ( GARCIA, 2002).....	37
Tabela 2.5 – Energia e comprimento de onda de algumas ligações químicas encontradas nas estruturas poliméricas (VAN VLACK, 1984).....	45
Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados para realização do calculo da dose de radiação absorvida pelo polímero.....	60
Tabela 4.1 – Relação de equações e coeficientes de correlação para as curvas de carga versus número de ciclos.....	65
Tabela 4.2 – Coeficientes de correlação e equações obtidos das curvas de capacitância em função do número de ciclos.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
BC	Banda de Condução
BE	Base Esmeraldina
Br <sub>2</sub>	Bromo
BV	Banda de Valência
C	Capacitância
Cl <sub>2</sub>	Cloro
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
E	Potencial
e+	Pósitron
e-	Néatron
eV	Elétron Volts
gap	Diferença de Energia entre o Homo e o Lumo
H <sub>2</sub> S	Ácido Sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
HCN	Ácido Cianídrico
HOMO	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado
i	Densidade de Corrente
i <sub>c</sub>	Corrente Capacitiva
i <sub>f</sub>	Corrente Faradaica
ITO	Óxido de Índio e Estanho
KCl	Cloreto de Potássio
LED's	Light-Emitting Diodes
LUMO	Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NC	Número de Ciclos
NH <sub>3</sub>	Amônia
NO	Monóxido de Nitrogênio
NO <sub>2</sub>	Dióxido de Nitrogênio
O	Forma Oxidada
PAni	Polianilina
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEDT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
q	Densidade de Carga
R	Forma reduzida
SE	Sal de Esmeraldina
SO <sub>2</sub>	Sulfato
t	Tempo
UV	Ultravioleta
v	Velocidade de varredura

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\pi$	Pi
$\sigma$	Sigma
$\mu$	Micro
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\gamma$	Fóton
$\alpha$	Alfa
m	metro

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução

Os polímeros são materiais exaustivamente utilizados na indústria devido à facilidade de processamento e a versatilidade de suas aplicações. Em muitas aplicações de engenharia, os materiais poliméricos competem favoravelmente com os outros materiais não só pelas suas inúmeras propriedades, mas também pelo seu custo. Por vezes, é a combinação do custo do material com o custo do produto final que determina a utilização de um material polimérico. Outro fator importante na escolha destes materiais em diversas aplicações está relacionado às vantagens que estes apresentam com relação à resistência à corrosão, leveza, tenacidade, durabilidade e outros.

Geralmente quando se considera a propriedade elétrica de várias classes de materiais, é consenso assumir que os materiais inorgânicos e os semicondutores estão melhores adaptados para aplicações que requerem materiais com alta condutividade elétrica e por outro lado, os polímeros são melhores explorados em aplicações que demandam excelentes propriedades de um isolante. No entanto, esta estreita visão quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica vem sendo mudada rapidamente desde a descoberta de novos materiais poliméricos com uma vasta variedade de propriedades elétrica e óptica previamente observadas somente em sistemas inorgânicos.

Os membros desta nova classe de materiais chamados metais sintéticos ou ainda, polímeros condutores, apresentam em sua estrutura longos sistemas  $\pi$  conjugados, ou seja, alternância de ligações simples e duplas que se deslocam ao longo da cadeia permitindo a passagem de corrente elétrica. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante aos dos metais e semicondutores inorgânicos.

Os polímeros condutores vêm atraindo um grande número de pesquisadores, quer sejam de instituição de ensino e pesquisa ou de indústrias. Isso se deve aos avanços alcançados na última década, em particular com o polipirrol e polianilina,

propondo novas rotas de síntese e de processamento, bem como estudos de cunho teórico, predizendo a correlação entre a sua estrutura e as suas propriedades eletrônicas. Esses novos materiais têm um vasto campo de aplicações e isso tem tornado o emprego de polímeros condutores uma realidade nos últimos anos, com alguns tipos de produtos sendo comercializados por indústrias especializadas.

Pode-se citar alguns produtos a base de polímero condutor que já se encontram disponíveis no mercado, dentre os quais se destacam formulações de polianilina para proteção anti-corrosiva, comercializadas pela Zipperling (Alemanha), baterias a base de polianilina fabricadas pela Bridgestone-Seiko (Japão), fibras recobertas por polipirrol e polianilina desenvolvidas pela Miliken Co. (Estados Unidos), formulações de politiofeno produzidas pela Bayer (Alemanha) e sensores de aromas fabricados pela Abtech (Estados Unidos). Entretanto, muitas aplicações ainda se encontram em fase de desenvolvimento, pois muitos estudos sobre as propriedades e características desses materiais ainda precisam ser pesquisadas e desvendadas (ROTH e GRAUPNER, 2002).

Dentro da área dos sensores, constantes pesquisas em prol da substituição de sensores baseados em óxidos de semicondutores por sensores a base de matrizes poliméricas vêm sendo realizadas. Isso se deve claramente as vantagens apresentadas pelos polímeros condutores, podendo-se citar, por exemplo, a existência de uma grande variedade de polímeros disponíveis como polipirróis, politiofenos e polianilinas que podem ser utilizados a temperatura ambiente em sistemas sensores, diferentemente dos materiais inorgânicos como os óxidos de semicondutores que operam em temperaturas elevadas, além de possuírem um valor econômico altamente viável.

Os polímeros condutores possuem um grande potencial de aplicação em sensores, pois na presença de determinadas substâncias químicas sofrem diversas alterações físicas e estruturais, devido a variações em seus estados de oxidação. Estas acabam tendo como efeito primário uma mudança na mobilidade dos portadores de carga, fazendo com que o sinal de resposta seja analiticamente mensurável. No caso de desenvolvimento de sensores de radiação, os polímeros condutores podem ser empregados com sucesso, uma vez que submetidos a radiações ionizantes sofrem alterações em suas estruturas moleculares devido a cisões em suas cadeias, o que conduz à redução de sua massa molar, aumento de

reticulações e principalmente redução de sua resposta eletroquímica (PASHCHUK *et al.*, 2005).

A degradação do polímero devido a exposição à radiação é progressiva e bastante regular. No caso da polianilina, o comportamento redox é afetado de forma irreversível e é, de alguma forma, proporcional ao tempo de exposição à radiação ionizante. Com base nisto, o interesse desse trabalho está voltado ao estudo das variações ou alterações das propriedades eletroquímicas da polianilina sintetizada eletroquimicamente, provocadas pelas radiações ionizantes, principalmente pela radiação ultravioleta, tendo em vista possíveis aplicações tecnológicas, na área de dosimetria, nas formas de detector e/ou sensor eletroquímico.

## 1.2 Objetivo

A busca visando à confecção de sensores à base de polímeros condutores tem despertado enorme interesse científico e tecnológico devido à grande demanda por sensores para inúmeras aplicações. Estudos vêm sendo realizados neste sentido com vários polímeros e algumas aplicações já se encontram sendo comercializadas.

Neste sentido, o presente trabalho se dedicou a contribuir para o desenvolvimento destas aplicações, pesquisando sobre a possibilidade de aproveitamento da polianilina para composição de uma matriz ativa para utilização em dispositivos sensores, indicadores ou dosímetros de radiações ionizantes, através de:

- estudos sobre a cinética de crescimento, propriedades elétricas, estabilidade e comportamento redox da polianilina, sintetizada eletroquimicamente em meio eletrolítico constituído por  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina, tendo como substrato o carbono grafite.

- verificação dos efeitos causados pela radiação natural/artificial, ultravioletas e raios-X sobre as propriedades redox de filmes de polianilina eletroquimicamente depositada sobre eletrodos de carbono grafite, proporcionais à dose de radiação absorvida pelo material.

- tempo médio de estabilidade dos filmes sintetizados segundo uma metodologia específica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros

Polímeros são moléculas longas com peso molecular geralmente acima de  $10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas, cuja estrutura é resultado de processo de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas chamadas monômeros. Os monômeros podem ligar-se entre si formando uma cadeia unidimensional, ou seja, uma cadeia linear ou então podem estar ligados entre eles constituindo uma cadeia tridimensional. Um material polimérico pode ser considerado como constituído por varias partes ligadas quimicamente entre si de modo a formar um sólido (MANO e MENDES, 1999).

O encadeamento repetitivo de espécies monoméricas, rearranjos entre ligações covalentes e/ou grupos funcionais dos monômeros, conduz à formação de substâncias com características próprias, muito diferentes daquelas que lhes deram origem. Essas substâncias denominadas, de maneira geral, de macromoléculas freqüentemente são compostas de elementos orgânicos como carbono e hidrogênio. Eventualmente, ligados a estes aparecem também oxigênios, nitrogênios, halogênios, dentre outros.

Muitas propriedades físicas são dependentes do comportamento da macromolécula e de sua massa molar. As cadeias poliméricas são normalmente formadas pela união de um número aleatório de monômeros fazendo com que os polímeros não sejam constituídos de moléculas do mesmo tamanho (CANEVAROLO, 2002). Conseqüentemente pode-se definir apenas um valor médio para propriedades físicas como ponto de fusão e peso molar. Os polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menor com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas como mostra a Figura 2.1. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento. A elasticidade e a

resistência à abrasão das borrachas, a resistência à tração das fibras e a flexibilidade e transparência dos filmes são atribuídas ao grande tamanho das cadeias.

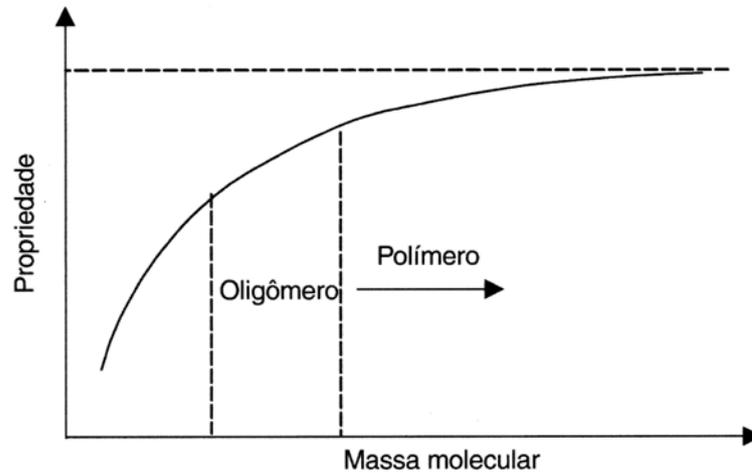


Figura 2.1 - Variação de uma dada propriedade do polímero como função de sua massa molecular (CANEVAROLO, 2002).

Muitas pesquisas científicas são destinadas às propriedades e aplicações de materiais poliméricos, devido a grande quantidade de diferentes substâncias, com diferentes características, que podem ser sintetizadas. Como exemplo, diferentes polímeros podem ser utilizados tanto como isolantes em revestimento de fios de alta tensão, quanto como camada ativa em displays. As propriedades dos polímeros são de real importância, pois eles são capazes de substituir metais, fibras naturais e até couro. Podem apresentar as mais diversas aplicações, de acordo com o processo de modificações estruturais a que são submetidos, além de apresentarem baixo custo e estabilidade ambiental. Em geral, os materiais poliméricos apresentam baixa densidade, baixa condutividade elétrica e térmica, pequena resistência à temperatura e variada resistência mecânica e ductilidade. (RODRIGUEZ, 1996)

Quanto à sua estrutura, a maioria dos materiais poliméricos é não cristalina, mas, no entanto alguns são constituídos por misturas de regiões cristalinas e não cristalinas. O processo de cristalização em polímeros é muitas vezes restringido por fenômenos governados pela cinética, o que se contrapõe ao resto dos materiais que apresentam a cristalização como fenômeno mais comum. Restrições à cristalização

em polímeros é resultado da dificuldade das macromoléculas de se adaptarem a sítios regularmente distribuídos no espaço. Macromoléculas apresentam normalmente pequena mobilidade em comparação a átomos e moléculas pequenas, o que dificulta a sua acomodação rápida a posições energeticamente mais favoráveis. Como conseqüência dessas condições cinéticas, esses materiais acabam por se consolidar em sólidos não cristalinos, ou amorfos (ou vítreos), onde apenas as distâncias entre os primeiros vizinhos dos átomos ou moléculas são fixas, enquanto que a longas distâncias não há repetitividade da estrutura espacial (VAN VLACK, 1984). Entretanto, embora difícil, a cristalização também pode ocorrer em polímeros desde que vários fatores estruturais sejam considerados e obedecidos como regularidade da arquitetura química das cadeias e a presença de forças intermoleculares muito elevadas.

Os polímeros, como matérias-primas na forma de pós, grânulos, dispersões ou fardos, são transformados e utilizados em produtos finais como plásticos, borrachas, fibras, espumas, revestimentos, tintas e adesivos. Em função do seu consumo e da qualidade de suas aplicações dividem-se em polímeros convencionais ou de grande consumo e polímeros não convencionais, onde se enquadram os polímeros de engenharia, reforçados, para uso em altas temperaturas, condutores, de cristais líquidos, de barreira e outros especiais (MANO, 1991).

## 2.2 Polímeros Condutores

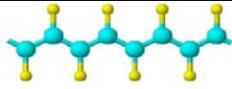
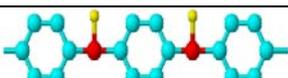
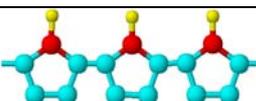
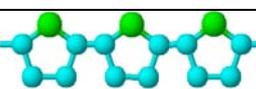
Historicamente, o interesse pelo desenvolvimento dos polímeros condutores passou por três fases: (1) um interesse inicial motivado pelas propriedades sem igual desses materiais e possibilidades práticas. (2) um declínio no interesse devido às dificuldades de processamento e propriedades mecânicas pobres. (3) renovado interesse como a descoberta da solubilidade e fácil processabilidade da polianilina (PAni) nos anos 90 (PUD *et al.*, 2003).

Recentemente observou-se um estado de otimismo sobre os polímeros condutores pelos avanços notáveis, conseguidos nas diferentes áreas da química e física desses materiais. Isto veio a apoiar o desenvolvimento de suas aplicações, fato testemunhado pelo Prêmio Nobel de Química de 2000 outorgado pela Academia Real de Ciências da Suécia para os cientistas, Alan G. MacDiarmid do

Departamento de Química da UPENN dos EUA, Hideki Shirakawa do Instituto de Ciência de Materiais da Universidade de Tsukuba, do Japão e Alan J. Heeger do Departamento de Física da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara nos EUA, pela descoberta e desenvolvimento desses materiais (HEEGER, 2002). Essa tendência também tem sido reconhecida por fabricantes que estão investindo ativamente em pesquisa e desenvolvimento desses materiais. Por exemplo, algumas companhias discutiram estratégias e avanços em aplicações de polímeros condutores em dois eventos europeus: 'Commercializing Conductive Polymers' em fevereiro de 2002 e 2003 em Bruxelas e Barcelona (BRESLIN *et al.*, 2005).

Apesar de o poliacetileno ter sido eleito como protótipo de material de condução eletrônica unidimensional dos polímeros condutores e ser o mais profundamente estudado, possuindo a mais alta condutividade entre qualquer outro polímero, devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros passaram a ser intensamente investigados com o intuito de superar estas limitações. Hoje, cerca de uma dezena desses materiais poliméricos compõe essa família de semicondutores orgânicos, como a polianilina, poli(fenileno vinileno), politiofenos, polipirróis, entre outros (TALLMAN *et al.*, 2002) apresentados na Tabela 2.1. Em termos tecnológicos, esses polímeros tornam realidade várias aplicações que seriam impossíveis com outros tipos de materiais, ou proporcionam a redução de custos de produtos já existentes.

Tabela 2.1 - Estrutura de alguns polímeros condutores mais comuns.

POLÍMERO	ESTRUTURA MOLECULAR
Poliacetileno	
Poli(p-fenileno)	
Polianilina	
Polipirrol	
Politiofeno	

Ainda que apresentem algumas semelhanças estruturais, as propriedades dos polímeros podem ser muito diferentes entre si. Sua sensibilidade ao calor e ao ar, sua solubilidade e facilidade com que se pode moldar, assim como sua condutividade, variam bastante segundo o tipo de polímero e o método utilizado para sua síntese. As propriedades dos materiais poliméricos são extremamente dependentes de suas estruturas química e morfológica. Um controle da nucleação de uma solução ou de uma fase sólida é um dos fatores chave na definição da estrutura final desses materiais, assim como o controle sistemático do processo de crescimento durante o período de formação. Nos polímeros condutores, a condutividade é similarmente dependente da estrutura química e da morfologia. Dependendo de certas condições de síntese, a estrutura da polianilina, por exemplo, pode perder sua regularidade através de acoplamentos nas posições *orto* e *meta* do anel benzênico, acoplamentos cabeça-cabeça e cauda-cauda, além de ligações cruzadas entre cadeias (SANTOS JR. *et al.*, 1995).

Um dos caminhos tomados para controlar as propriedades macromoleculares e/ou morfológicas dos polímeros condutores é o controle de alguns parâmetros da síntese como temperatura, concentrações do ácido e monômero, tipo de ácido, além da técnica e controle de potencial ou corrente quando a síntese é feita eletroquimicamente (RIUL *et al.*, 2003).

Com modificações químicas apropriadas, os polímeros condutores podem exibir um intervalo de condutividades desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre. A maioria dos polímeros e materiais isolantes têm condutividade inferior a  $10^{-13}$  S.cm<sup>-1</sup>, os semicondutores inorgânicos entre 1 e  $10^{-6}$  e os metais acima de  $10^2$  S.cm<sup>-1</sup> (AKCELRUD, 2003). Comparativamente, a Figura 2.2 apresenta as faixas de condutividade para diversos polímeros condutores, mostrando que um mesmo polímero pode atuar desde a região de condutividade dos materiais isolantes até a dos materiais condutores, e que a condutividade destes, geralmente, está centrada na região dos materiais semicondutores.

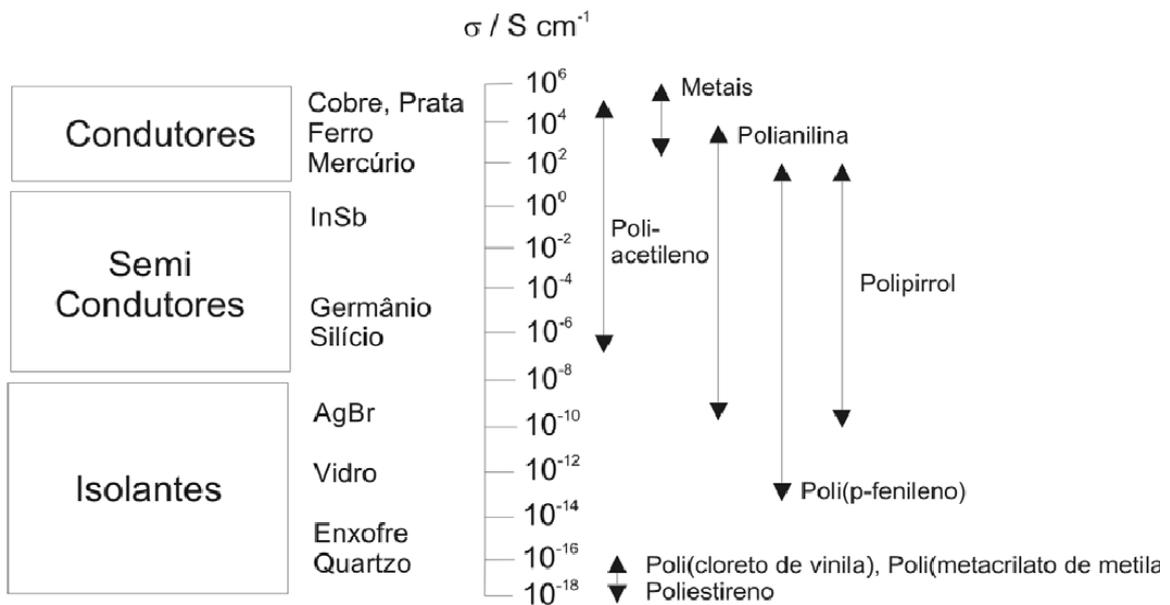


Figura 2.2 - Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores (CHIACHIO, 2004).

A condução de eletricidade nos polímeros condutores é possível graças a sua estrutura que, via de regra, apresenta anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações (C = C) conjugadas. Os polímeros condutores passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação e redução do sistema  $\pi$  conjugado com a respectiva formação de cargas positivas e negativas deslocalizadas na cadeia polimérica, processo que recebe o nome de dopagem. Este conjunto de reações redox é responsável pela condutividade elétrica e pelas propriedades eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoeletroquímicas dos polímeros condutores (PRON e RANNOU, 2002). Assim, um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores (MELO, 1987).

### 2.2.1 Estrutura eletrônica de polímeros conjugados

As ligações covalentes que ocorrem nos polímeros são feitas através de pares de elétrons localizados entre os dois átomos e com barreiras de energia potencial que impedem o seu deslocamento pelo material. Entretanto, os polímeros condutores podem ser tidos como uma exceção a esse fenômeno. O que faz um polímero condutor ser diferente dos polímeros em geral, como já mencionado, relaciona-se ao fato destes materiais possuírem em suas ligações químicas a disponibilidade de deslocamento de seus elétrons através de uma estrutura composta basicamente de ligações simples e duplas alternadas (MELO, 1987).

De acordo com a teoria de bandas, as condições básicas para uma boa condução eletrônica nos materiais são: (1) um sistema contínuo com um grande número de orbitais atômicos fortemente interagentes que permite a formação de uma banda de estados eletrônicos e; (2) a presença de um número insuficiente de elétrons para preencher esta banda (ALBUQUERQUE *et al.*, 2004).

O conceito de comprimento de conjugação de uma molécula tem uma enorme influência no estudo de polímeros conjugados ou condutores. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado " $n$ " é adequadamente definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula. Um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal (impurezas, inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) ou por torções conformacionais da molécula conjugada (IVANOV *et al.*, 2003).

Estas moléculas conjugadas com seus orbitais moleculares  $\pi$  são genericamente chamadas de sistemas- $\pi$  conjugados, onde os elétrons- $\pi$  dos orbitais moleculares  $\pi$  se comportam de um modo especial encontrando-se fracamente ligados e podendo se mover ao longo do segmento conjugado da molécula ao invés de ficarem localizados numa região particular, como ocorre com os elétrons da ligação  $\sigma$ , responsáveis pela rigidez das ligações covalentes (BIANCHI, 2002). Isto permite uma mobilidade da carga, de modo que a mesma não possa ser identificada como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos. As propriedades ópticas e elétricas de

polímeros surgem da natureza conjugada destas macromoléculas. A forma como os orbitais de uma molécula se arranjam determina a sua estrutura eletrônica.

Nestes sistemas, a estrutura eletrônica pode ser descrita em termos da sobreposição entre orbitais  $p_z$  adjacentes provenientes da hibridação  $sp^2$  dos átomos de carbono. Os carbonos da cadeia polimérica principal são unidos pelas fortes ligações  $\sigma$  (ligações simples formadas pelos orbitais  $sp^2$ ), enquanto que os orbitais  $p_z$  se sobrepõem em um plano perpendicular ao da cadeia, formando orbitais preenchidos  $\pi$  e vazios  $\pi^*$ . A Figura 2.3 apresenta, em destaque, um esquema de distribuição de probabilidade eletrônica para um sistema  $\pi$  estendido.

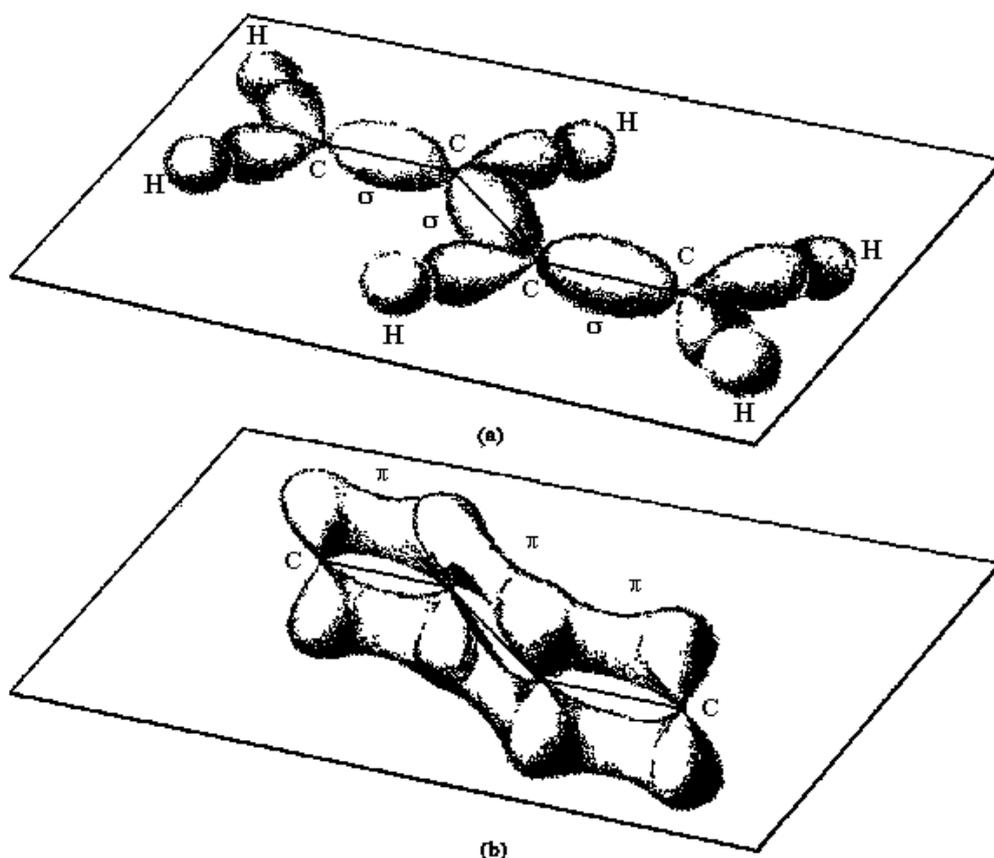
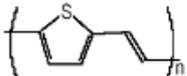
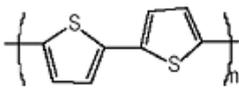
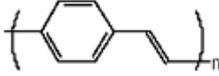
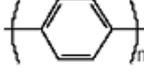
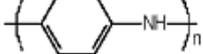


Figura 2.3 - Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais localizados; (b) Orbitais  $\pi$  não localizados (BORGES, 2001).

Como estes materiais podem ser tratados, aproximadamente, como condutores unidimensionais, existe uma separação (“gap”) energética entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO, highest occupied molecular orbital)

e o orbital molecular vazio de mais baixa energia (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital), devido a instabilidade de Peirels (GREENHAM e FRIEND, 1995). Quando uma cadeia conjugada contém um número finito de átomos de carbono, os elétrons no estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de energia mais baixa, existindo deste modo um orbital molecular mais alto ocupado na banda de valência. A condução elétrica exige a excitação de um elétron do HOMO para o orbital de mais baixa energia não ocupado na banda de condução. Em geral, nestes polímeros condutores, o “gap” de energia é da ordem de 1,5 a 4,0 eV, semelhante ao de semicondutores inorgânicos (BORGES, 2001). Dependendo da ocupação eletrônica e da energia da “gap” o material é classificado como um isolante, semicondutor ou condutor. A Tabela 2.2 apresenta alguns exemplos de polímeros condutores e o “gap” característico de cada um.

Tabela 2.2 - Diferentes intervalos de energia encontrados para polímeros condutores (BORGES, 2001).

Polímero	Nome químico	Fórmula	“gap” (~eV)
PA	<i>Trans</i> -poliacetileno		1,5
PTV	poli(2,5-tiofenovinileno)		1,8
PT	Politiofeno		2,0
PPV	poli( <i>p</i> -fenileno vinileno)		2,5
PPP	poli( <i>p</i> -fenileno)		3,0
Pani	Polianilina		3,2

A lacuna de energia desses semicondutores orgânicos com alta conjugação é determinada pela estrutura da molécula que forma a unidade monomérica do polímero e pelo tamanho de conjugação ou repetição desta unidade monomérica. Essas propriedades eletrônicas podem depender da rota de síntese escolhida.

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução produz no sistema um estado excitado. O elétron excitado deixa uma vacância ou buraco, um centro carregado positivamente, na banda de valência. Ambos elétron e buraco podem se mover livremente ou mesmo de um modo que exista uma interação do tipo Coulomb entre eles. Estados eletrônicos excitados têm um tempo de vida curto. Em geral, vários processos radiativos e não radiativos, competitivos entre si, são responsáveis pela dissipação do excesso de energia ganho durante a excitação. A importância relativa de cada processo dependerá da estrutura molecular envolvida, bem como das moléculas vizinhas (RAKHMANOVA e CONWELL, 2000).

### 2.3 Polianilina

A Polianilina é uma macromolécula de cadeia linear, formada a partir do acoplamento na posição “*para*” da molécula de anilina (monômero). É um polímero condutor peculiar, pois apresenta propriedades elétricas dependentes tanto do seu estado de oxidação, como também de seu estado de protonação e da acidez do eletrólito envolvido (CONROY e BRESLIN, 2003).

Sua síntese é geralmente obtida pela oxidação da anilina em meio ácido aquoso. Pode ser sintetizada quimicamente em forma de pó, utilizando um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos, pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais eletroquimicamente inertes.

A polianilina representa uma classe de polímeros muito conhecida por sua variedade de formas. Sua composição na forma não dopada (base) é dada pela fórmula geral composta por  $y$  e  $(1-y)$ , que correspondem às unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. A Figura 2.4 representa a forma típica da composição da polianilina.

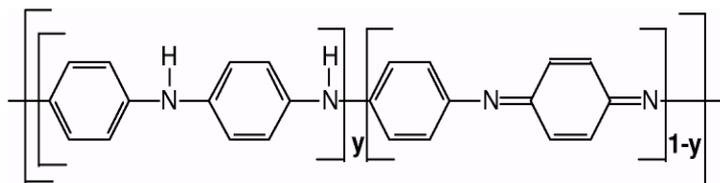


Figura 2.4 – Estado reduzido e oxidado da polianilina (MATTOSO, 1996).

O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando  $y$  for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25; e 0 respectivamente (MATTOSO, 1996). Entretanto, os três estados mais estudados são: a leucoesmeraldina, a esmeraldina e a pernigranilina como ilustra a Figura 2.5.

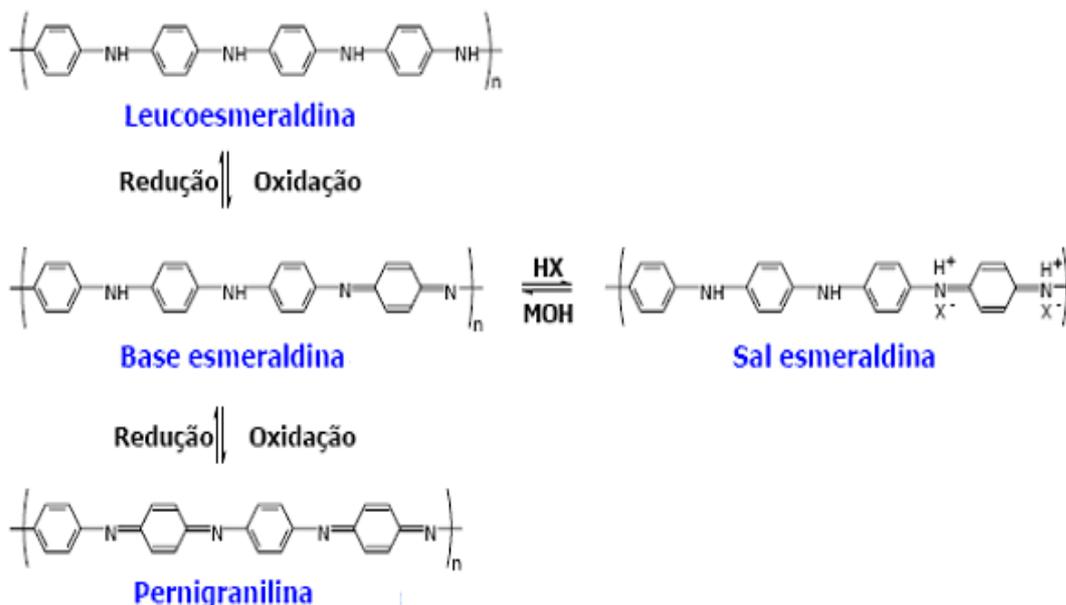


Figura 2.5 – Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina (DALMOLIN *et al.*, 2004).

A leucoesmeraldina é o estado mais reduzido da polianilina com  $y=1$ , sendo também a forma mais simples desse polímero, porque a estrutura é constituída basicamente de anéis benzenóides ligados a um

grupamento N-H, formando uma poliamina secundária aromática. A esmeraldina se encontra em um estado de oxidação intermediário com 1/4 dos seus anéis na forma oxidada, apresentando  $y=0,5$ , ou seja, com a proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóides. A esmeraldina quando tratada com soluções ácidas torna-se eletricamente condutora, apresentando como estrutura química um poli (cátion radical). Já a pernigranilina, forma com maior grau de oxidação no polímero com  $y=0$ , apresenta quantias iguais de anéis benzenóides e quinóides (GENIES *et al.*, 1990). A respeito desta forma da polianilina não se tem muita informação, devido à mesma ser instável em condições ambientes e em soluções ácidas aquosas, meio geralmente usado em diversos tipos de análises. Em princípio, os três estados de oxidação deste polímero podem existir sob as formas básicas e de sal, mediante tratamentos com soluções alcalinas e ácidas respectivamente, embora alguns autores relatem que a pernigranilina não sofre protonação quando em meio ácido (GOSPODINOVA e TERLEMEZYAN, 1998). Dentre todas estas formas, apenas a esmeraldina na forma de sal é condutora.

A polianilina e os derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química ambiental, solubilidade, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas. Além disso, um filme de polianilina de alto peso molecular uniaxialmente orientado já atingiu condutividade da ordem de  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$  para um polímero (STEJSKAL e GILBERT, 2002). Com isto ela pode ser processada por uma variedade de técnicas, dentre as quais se destacam:

- a) Filmes depositados eletroquimicamente: são obtidos pela eletropolimerização do monômero diretamente na forma de filmes finos sobre substratos condutores;
- b) Fiação por solução: produção de fibras uniaxialmente orientadas de polianilinas em solução;
- c) Polimerização química *in situ*: recobrimento superficial de polímeros convencionais pela polimerização *in situ* do polímero condutor;
- d) Blendas poliméricas com polímeros convencionais: produzidas por solução ou por fusão;

- e) Técnica de Langmuir-Blodgett (LB): formação de filmes ultrafinos pela deposição controlada de camadas monomoleculares;
- f) Técnica de automontagem (“*self-assembly*”): formação de filmes ultrafinos pela deposição alternada de policações (polímero condutor) e poliânions (poliácidos).

### 2.3.1 Síntese da polianilina

A polianilina pode ser sintetizada pela oxidação direta do monômero anilina utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou pela oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. Em ambos os métodos, a reação é realizada em meio ácido e o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado (STEJSKAL e GILBERT, 2002).

A síntese química pode ser feita utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ , em meios ácidos,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ , sendo o mais comum o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de  $\text{HCl}$  com pH entre 0 e 2. A razão molar de agente oxidante por monômero utilizada na síntese varia entre 1 e 2, podendo ocorrer degradação do polímero se uma quantidade grande de oxidante for utilizada. A concentração de monômero utilizada varia entre 0,01 a 2,00 mol.L<sup>-1</sup> (MATTOSO, 1996).

A relação monômero/oxidante, assim como, o tempo de reação, a temperatura do meio reacional e o tipo de dopante tem influência direta no rendimento da reação de polimerização, bem como na obtenção de polímeros com maiores valores de condutividade (NEVES e FONSECA, 2002).

Utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar entre agente oxidante e monômero igual a 0,25, obtém-se uma polianilina analiticamente pura (>99%). Esse método de síntese química produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, classificado como sal de esmeraldina, onde 42% de todos os átomos de nitrogênio da cadeia polimérica encontram-se protonados, independentemente de serem amina ou imina. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 0,5 mol.L<sup>-1</sup>) resultando na base de esmeraldina, que é um pó azul escuro com brilho metálico (MALINAUKAS, 2001).

Na síntese eletroquímica, a polimerização ocorre por oxidação anódica do monômero sobre um eletrodo inerte como ouro ou platina. Outros eletrodos como carbono vítreo e vidro com uma camada semicondutora de óxido de índio e estanho (ITO) também são bastante empregados. Esse tipo de síntese é geralmente usado para produzir filmes finos, mas também pode ser usado para produzir o polímero em quantidade relativamente grande, na forma de pó (CAN *et al.*, 2003).

A síntese eletroquímica em relação à síntese química apresenta algumas vantagens tais como, maior controle da reação de polimerização; a síntese não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas e o polímero é obtido na forma de filmes finos. No entanto, apresenta certas desvantagens como, dificuldade para espessamento e remoção do polímero do eletrodo de trabalho e baixa massa molar do polímero em geral ( $< 9.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (MAIA, 2000). As técnicas eletroquímicas mais usadas para esse tipo de síntese são galvanostática (corrente fixa e pulso de corrente), potenciostática (potencial controlado) e potenciodinâmica (voltametria cíclica).

### **Fatores que influenciam na síntese eletroquímica**

O aumento da concentração do ácido proporciona uma diminuição da resistência do meio, promovendo uma melhora no transporte de carga e, conseqüentemente, na eficácia da síntese. Outro fato importante em relação a este fator é que um meio mais ácido favorece o crescimento de um polímero mais condutor, de modo que facilita o crescimento de filmes mais espessos. Isto significa que o aumento da concentração do ácido no meio reacional proporciona um deslocamento anódico no potencial de síntese. Nessas condições, o polímero estaria sendo formado em condições menos degradantes (FUNGARO, 2004).

Como o crescimento do filme é controlado pela velocidade de transporte do monômero, da solução para a superfície do eletrodo, tanto a densidade de corrente quanto a concentração do monômero podem influenciar no rendimento da síntese. A densidade de corrente apresenta uma relação

inversa com rendimento da síntese porque para densidades de corrente elevadas, o fluxo de carga pode superar o fluxo do monômero na superfície do eletrodo. Quando ocorre esse fenômeno, parte da carga deixa de ser usada para a oxidação do monômero e, conseqüente o crescimento do polímero, passando a degradar eletroquimicamente o material já formado. Outra observação é que um polímero crescido mais lentamente deve favorecer a formação de cadeias mais organizadas e, conseqüentemente, mais longas. Em relação à concentração do monômero, à medida que esta é aumentada, proporciona-se um aumento da velocidade de transporte da espécie monomérica para o eletrodo com conseqüente diminuição do potencial na superfície do eletrodo, levando a um aumento no rendimento da polimerização e tornando as condições de síntese menos degradantes (FONTANA, 2003).

### 2.3.2 Mecanismos de polimerização da polianilina

Em sessões anteriores foi relatado que os vários métodos de síntese da polianilina levam à obtenção de produtos que diferem em sua natureza e propriedades. Estas observações devem estar de certa forma relacionadas com os vários mecanismos possíveis de polimerização, destacando-se entre eles o mecanismo eletroquímico, bastante estudado e bem similar à síntese química.

Dentre as literaturas encontradas (FENG *et al.*, 1999; MACDIARMID, 2002; STEJSKAL e GILBERT, 2002) há um consenso de que o processo se inicia a partir da perda de um elétron pela molécula de anilina e conseqüente formação do cátion radical que é estabilizado por ressonância. O radical catiônico da anilina possui três formas de ressonância, porém a forma com elétron na posição “*para*” apresenta maior reatividade em função da ausência do impedimento estérico e atividade indutiva do grupo substituinte.

O cátion radical formado pode sofrer tanto a dimerização quanto a desprotonação. A dimerização, formação do dímero através da reação entre o radical e a estrutura ressonante com elétron na posição “*para*”, é favorecida pelo meio ácido, assim como por densidades de correntes elevadas. Nestas condições,

ocorre a produção de altas concentrações do cátion radical e baixas concentrações do produto de partida na superfície do eletrodo. O dímero formado sofre oxidação e forma um novo radical catiônico, em seguida, reage tanto com o monômero cátion radical quanto com um outro dímero para formar respectivamente um trímero ou um tetrâmero, como exemplificado na Figura 2.6.

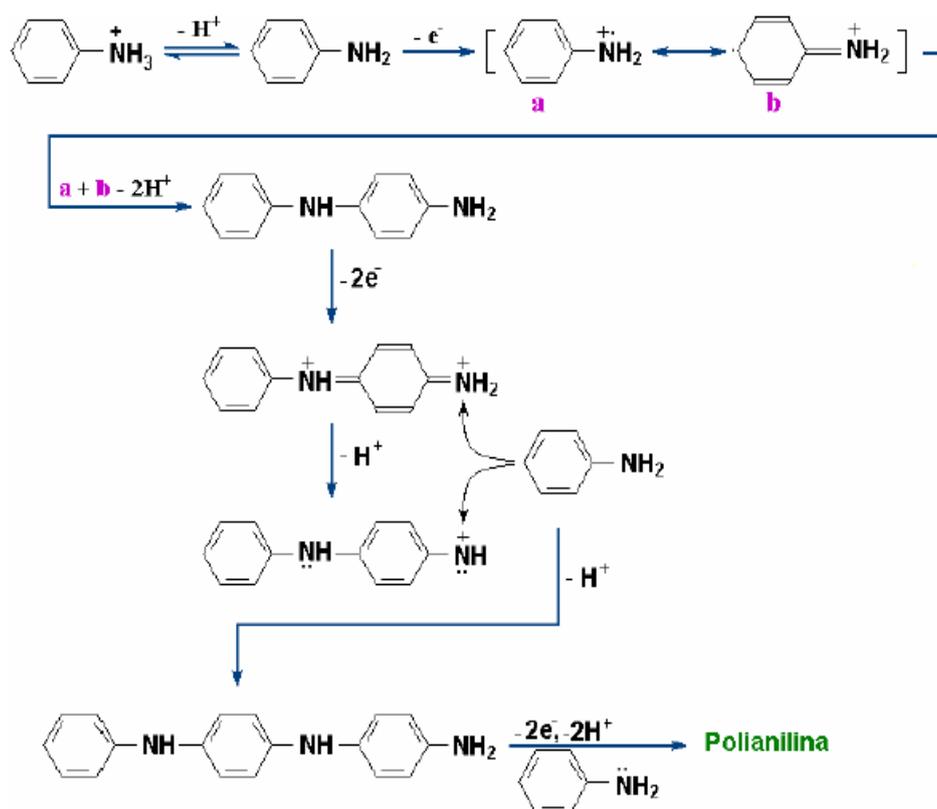


Figura 2.6 – Mecanismo proposto para polimerização da anilina (WEI *et al.*, 1990).

Já o outro mecanismo possível proveniente da dimerização e subsequente desprotonação produz a benzidina que é oxidada mais facilmente do que o material de partida para formar a diimina estável. A combinação das baixas densidades de corrente, altas concentrações do material de partida e meio básico favorecem a desprotonação do cátion radical e conseqüente formação do radical que se estabiliza por ressonância. Este radical sofre acoplamento C-N com uma molécula do material de partida, que após a perda de um elétron e um próton formam a 4-amino-difenilamina. Este composto é facilmente oxidado para a forma diimina, que pode ser hidrolisada para produzir benzoquinona e uma molécula do material de partida (DE PAOLI e GOZOTTI, 2002).

### 2.3.3 Dopagem

Os polímeros condutores podem sofrer alterações em suas características elétricas aumentando sua capacidade de conduzir elétrons através de um processo conhecido como dopagem. Este processo consiste na adição de pequenas quantidades de substâncias químicas, denominadas redutoras, oxidantes ou protonantes, que desempenham o papel de retirar ou introduzir um elétron na banda  $\pi$  ( $\pi^*$ ) da cadeia polimérica, proporcionando uma modificação na estrutura da mesma (OTERO e BOYANO, 2003).

O processo de dopagem pode ser muito bem controlado. As impurezas não são adicionadas à cadeia, mas sim permanecem nas suas vizinhanças, criando deformações locais, chamadas de polarons e bipolarons. Um polaron é um estado formado por um soliton carregado e um soliton neutro, levando à formação de dois níveis no meio do “*gap*”, um ligante e outro antiligante. Um elétron pode ser removido do polaron ou da porção neutra da cadeia. Considerando o primeiro caso, o radical livre do polaron é removido e um dication é criado através de duas cargas positivas acopladas através da distorção local da cadeia. Este novo defeito sem spin é denominado de bipolaron. Por outro lado, a remoção adicional de um elétron da porção neutra da cadeia cria dois polarons. Uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização quando comparada com a formação de dois polarons, este é termodinamicamente mais favorável que o último. Então a oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados bipolaron (SILVA, 2000).

Para polímeros condutores que podem ter grandes concentrações de dopantes, as bandas de bipolaron de maior e de menor energia que se formaram entre as bandas de valência e de condução do material neutro podem eventualmente se sobrepôr entre as bandas de condução e de valência respectivamente, criando bandas parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas (KAHOL *et al.*, 2003). A Figura 2.7 demonstra a formação de um polaron quando o polímero se encontra parcialmente dopado e a conseqüente formação de um bipolaron quando o polímero atinge um estado altamente dopado.

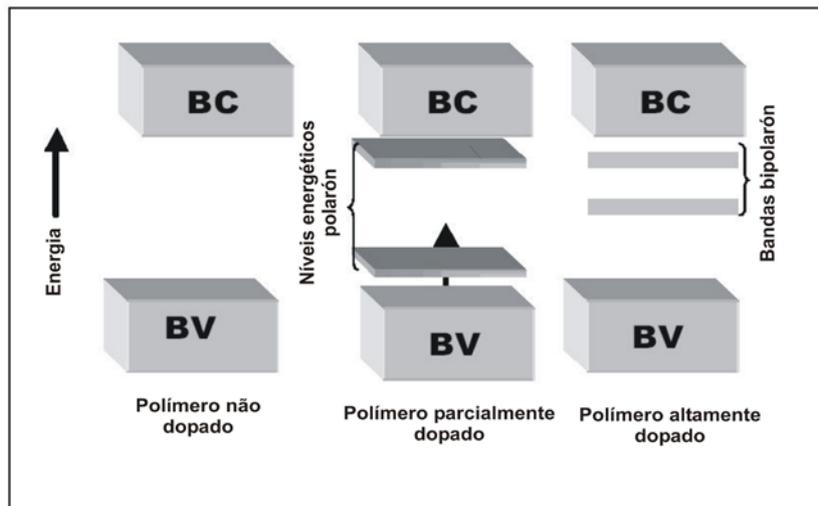


Figura 2.7 - Diagrama da modificação da banda proibida com a dopagem, onde BC representa a banda de condução e BV a banda de valência (KAHOL *et al.*, 2003).

Assim, diferentemente dos semicondutores cristalinos, os portadores de cargas não são elétrons ou lacunas localizados no interior das BV e BC (dependendo se a dopagem for do tipo n ou p), mas sim defeitos carregados criados pela interação entre impureza/cadeia localizados ao longo desta última. A Figura 2.8 representa um modelo típico de como ocorre a dopagem nos semicondutores cristalinos, diferenciando o tipo de dopagem-n do tipo de dopagem-p.

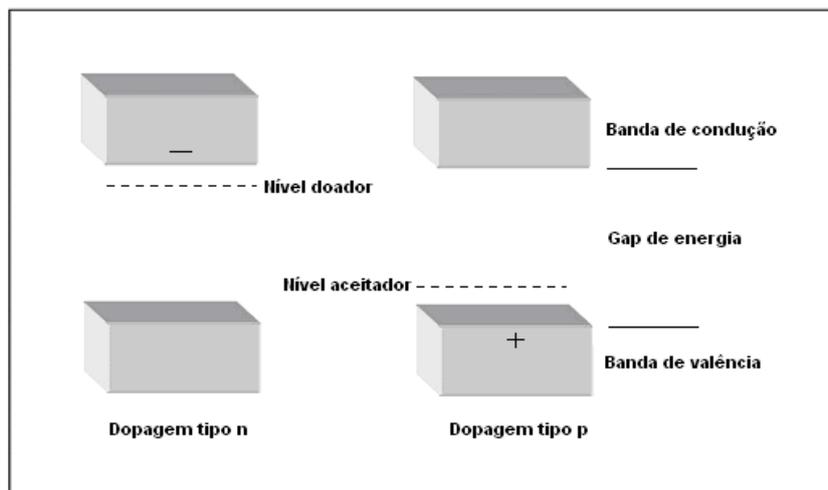


Figura 2.8 - No processo de dopagem de semicondutores inorgânicos ocorre a adição de elétrons na banda de condução (dopagem tipo n) ou a remoção de elétrons da banda de valência (dopagem tipo p).

A dopagem pode ocorrer através de métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência de carga. Os dopantes podem ser de dois tipos: inorgânico, como o ácido clorídrico e o sulfúrico, ou orgânicos, como o ácido trifluoracético (PAWLICKA *et al.*, 1994).

Da mesma forma que os outros polímeros condutores, que também apresentam duplas ligações conjugadas ao longo da cadeia, a polianilina só pode ser considerada condutora em seu estado dito dopado. Em solução aquosa ácida, a polianilina pode ter sua condutividade aumentada em mais de 10 ordens de grandeza. Essa variação ocorre através da protonação do nitrogênio do grupo imina e, conseqüentemente, pela formação de um polaron positivo (SHIMANO e MACDIARMID, 2001). A Figura 2.9 mostra como ocorre o processo de dopagem na polianilina e a respectiva formação dos defeitos estruturais na cadeia principal do polímero.

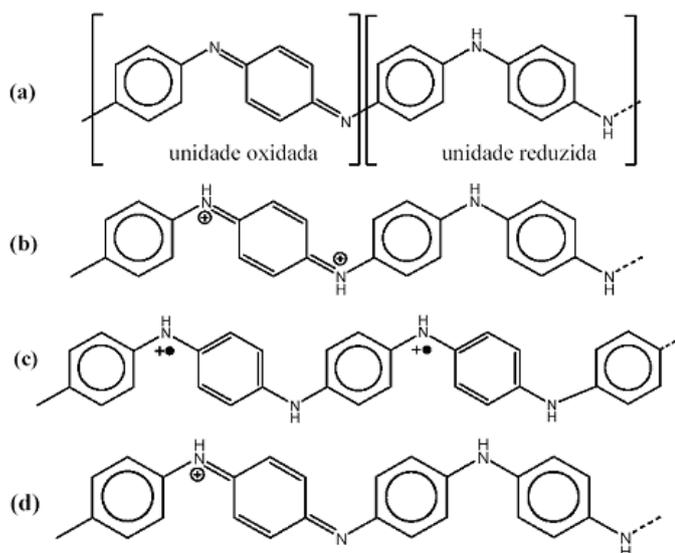


Figura 2.9 - (a) Unidades oxidada e reduzida de cadeias de polianilina. Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipolaron; (c) dois polarons na leucoesmeraldina; e (d) de um polaron na unidade oxidada da Pani.

No seu estado não dopado, os pares de elétrons anti-ligantes, associados à hibridação  $sp^3$  e  $sp^2$  dos seus nitrogênios amina e imina, classificam-na como base de Bronsted (espécie aceitadora de prótons), sendo denominada de base esmeraldina (BE) quando  $y = 0,5$ . Quando polianilina BE está na presença de um ácido de Bronsted (espécie doadora de prótons), ela passa a ser encontrada na

forma de sal, denominado de sal de esmeraldina (SE), possuindo condutividade várias ordens de grandeza maior do que a encontrada na forma de BE. A Figura 2.10 mostra esquematicamente a polianilina no estado esmeraldina dopada e as cargas deslocalizadas que são responsáveis pela formação da banda de condução polarônica.

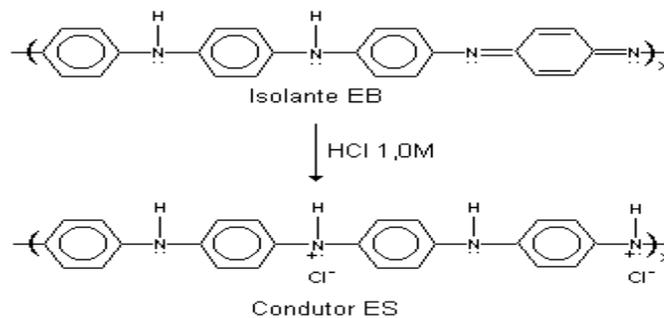


Figura 2.10 - Processo de dopagem da polianilina por HCl no estado esmeraldina (CONSOLIN, 2002).

A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica. A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Os demais polímeros condutores possuem, em geral, íons de carbono, porém o sal de esmeraldina difere destes apresentando-se como um polímero, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

Para o estado não dopado do sal da esmeraldina (base) é esperado uma cor violeta-azulada, sendo que, para a esmeraldina dopada, espera-se a cor verde. A leucoesmeraldina apresenta uma cor marrom pálido. A cor vermelho-púrpura mostra o mais alto grau de oxidação da polianilina, isto é, o estado oxidado pernigranilina.

## 2.4 Polímeros Condutores e suas Aplicações

Após duas décadas de contínuo progresso as pesquisas na área de polímeros condutores se encaminham de maneira acelerada para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas em diferentes áreas como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Algumas aplicações de polímeros condutores (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).

<b>Aplicação</b>	<b>Fenômeno</b>	<b>Uso</b>
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos electrocrômicos	Varição de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LED's	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

Embora algumas dessas aplicações estejam em uma fase de desenvolvimento mais adiantada que outras, em um futuro não muito longínquo deve ser esperada uma presença cada vez maior em nossa vida cotidiana de dispositivos que explorem as propriedades especiais de polímeros condutores.

Segundo VARELA *et al.* (2002), os polímeros condutores passaram a ser alvo de pesquisas para aplicações em baterias secundárias a partir da descoberta de que os processos eletroquímicos diretos e inversos de dopagem podiam ser obtidos de maneira reversível, pois até então, os materiais utilizados restringiam-se apenas a óxidos metálicos. Outro fato importante observado relaciona-se as características particulares apresentadas por estes materiais como: alta quantidade de dopante por

unidade de massa e volume, boa reversibilidade nos processos direto e inverso de dopagem, difusão rápida de dopante na matriz polimérica, estabilidade química, eletroquímica e térmica, facilidade de manuseio, estabilidade em relação à solução do eletrólito, alta condutividade e alto potencial para dopante do tipo-p e baixo para dopante tipo-n.

De acordo com BOTELHO *et al.* (2002) os polímeros condutores vêm mostrando através de resultados de várias pesquisas que poderá ser um bom substituto de materiais como a ferrita e partículas metálicas e de carbono, convencionalmente utilizados para aplicações nas áreas de interferência eletromagnética e de absorção de microondas. Isto se deve principalmente a diversidade de caminhos que podem ser utilizados para a preparação destes materiais. Uma característica importante da polianilina, por exemplo, é a variação da condutividade, e, portanto, da constante dielétrica, em função do nível de dopagem, do tipo de dopante e do método de síntese. Sendo assim, a ampla faixa de condutividade e as diferenças na estrutura molecular devido ao uso de diferentes dopantes permitem formular absorvedores muito eficientes. Outro fato importante é o comportamento bastante interessante dos polímeros condutores de variar sua condutividade de acordo com a frequência das ondas incidentes.

YAMAZIKI e LUDERMIR (2001), desenvolveram um protótipo de nariz artificial com seis sensores distintos de polímero condutor, formados pela deposição eletroquímica de polipirrol com diferentes tipos de dopantes. Estes estudos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de substituir métodos tradicionais de sistemas de reconhecimento de padrões (olfato humano), por redes neurais artificiais, ou seja, narizes artificiais capazes de reproduzir a sensibilidade destes sentidos na identificação de compostos odorantes.

Recentemente, o descobrimento de alguns derivados de politiofeno, sendo transparentes na forma oxidada e coloridos na forma reduzida, com banda proibida de baixa energia, e produção comercial de eletrodos transparentes de poli(tereftalato de etileno), PET, possibilitaram a construção de artigos unicamente plásticos. Um destes derivados de tiofeno, o PEDT (poli(3,4-etilenodioxítiofeno)), produzido pela Bayer é utilizado pela empresa AGFA Co. como recobrimento antiestático de películas fotográficas. Atualmente suas aplicações têm se estendido ao desenvolvimento de

eletrólitos sólidos para condensadores e na área de condutores em circuitos impressos e biossensores (BRUTTING *et al.*, 2003).

Outros trabalhos vêm demonstrando que a substituição de eletrólitos aquosos por eletrólitos sólidos poliméricos leva a um dispositivo de vida mais longa e com maior segurança ao consumidor, eliminando o problema dos eletrólitos aquosos que podem ocasionar problemas de vazamento ou eliminação de gases. Estudos com eletrodos de polianilina e blendas desse polímero também vêm sendo realizados a fim de se obter eletrodos com alta capacitância e baixa resistência elétrica, a fim de otimizar a potência e o armazenamento de energia do capacitor, tendo um dispositivo completamente plástico (AGOSTINHO e VILLAMIL, 2004).

#### **2.4.1 Polímeros condutores aplicados a sensores**

Para os vários sensores fabricados com polímeros condutores, podem ser observadas as mais diversas aplicações, como por exemplo, sensores de temperatura, sensores mecânicos (de pressão, de aceleração, de vibração, de deformação, etc.), sensores gustativos, sensores de umidade, sensores de gás, biossensores, sensores seletivos a íons e outros tipos, tais como sensores para componentes líquidos (LEE *et al.*, 2003).

A aplicação destes materiais em medidas sensoriais vem sendo favorecida pelo custo extremamente inferior destes em relação aos materiais tradicionalmente utilizados, assim como pela possibilidade de se trabalhar a temperatura ambiente e a capacidade de fornecerem respostas rápidas e seguras. Um outro fator está relacionado ao aumento na seletividade e sensibilidade possibilitando a utilização de polímeros condutores como materiais ativos e transdutores (ADHIKARI e MAJUMDAR, 2004).

#### **Sensores eletroquímicos**

São dispositivos que transformam informações químicas, como variação de concentração de uma espécie de interesse chamado analito, num sinal analiticamente útil, em função da oxidação ou redução deste no eletrodo. O desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem crescido muito dentro da química analítica, principalmente devido aos novos desafios impostos por amostras de

interesse industrial, clínico e ambiental, que têm levado a uma crescente busca por sensores com melhores características, tais como alta sensibilidade, seletividade e estabilidade (STRADIOTTO *et al.*, 2003).

Neste contexto, sensores baseados em polímeros condutores têm sido amplamente estudados e têm mostrado consideráveis vantagens sobre os baseados em filmes finos de óxidos inorgânicos, principalmente quando se quer um dispositivo multissensor. Como exemplo dessas vantagens pode-se citar a grande variedade de polímeros condutores que podem ser empregados e a facilidade com que podem ser sintetizados, seja por polimerização química ou eletroquímica, partindo do monômero ou precursores sob condições controladas. Adicionalmente, eles operam à temperatura ambiente (FREIRE *et al.*, 2003).

Polímeros condutores tais como a polianilina e polipirrol entre outros têm sido sintetizados química e/ou eletroquimicamente para funcionar como elemento sensível ou como suporte (matriz) para agentes específicos imobilizados como enzimas ou outros catalisadores que possibilitem a detecção de gases tóxicos como SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S e HCN em sensores principalmente do tipo eletroquímicos (ADHIKARI e MAJUMDAR, 2004).

Uma grande variedade de sensores eletroquímicos já possui maturidade comercial, porém muitos ainda estão em estágio de desenvolvimento. Os sensores eletroquímicos têm sido muito pesquisados ultimamente, no entanto muitos estudos devem ainda ser elaborados para que seja possível obter sensores eficientes e confiáveis (BORATO *et al.*, 2004).

### **Sensores a gás**

A primeira discussão em torno das propriedades de sensoriamento de gases por polímeros condutores foi realizada há duas décadas. Foi demonstrado que um papel de filtro impregnado com polipirrol sofria uma mudança de 30% na sua condutividade quando exposto a vapores de amônia. Outros autores observaram que o polipirrol também era sensível à presença de dióxido de nitrogênio e gás sulfídrico. No começo da década de 90, foi proposta a utilização da polianilina como parte ativa em sensores de gases, sendo então obtidos os primeiros resultados com este polímero. É interessante ressaltar que o monômero da anilina é cerca de 10 vezes mais barato que o pirrol e inicialmente esse dado estimula os trabalhos com

polianilina. Em 1993 foi proposto um trabalho para a utilização de um filme compósito de polianilina (PAni) com policarbonato (PC), obtido eletroquimicamente, na detecção de amônia e de ácido clorídrico. Como resultado, obtiveram um aumento na resistência elétrica inicial do filme na presença de amônia, e o inverso na presença do ácido clorídrico, com respostas rápidas em torno de sessenta segundos, em processos totalmente reversíveis (AGBOR et al., 1995).

Esta importante classe dos sensores gasosos tem grande aplicação na indústria, na agricultura, monitoramento direto da concentração de gases na atmosfera, dissolvidos em líquidos, aplicações ambientais, detecção de fogo e em controle de processos químicos. Estas aplicações exigem o desenvolvimento de sensores com baixo custo e de resposta rápida.

Os materiais poliméricos que são geralmente utilizados nestes sistemas são: polianilina, detecção de amônia; poliestireno, detecção de NO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>; polipirrol, detecção de amônia; polifenilenoacetileno, detecção de CO e CO<sub>2</sub>; polietilenoglicol, detecção de dimetilformamida; e muitos outros (SCOTT, 1998).

### **Sensores de umidade**

Os sensores de umidade se inserem no campo de desenvolvimento de sistemas automatizados, no qual também se encontra o desenvolvimento de sensores para a quantificação de concentrações de compostos químicos. A medida e o controle da umidade em um ambiente são importantes não somente para o conforto humano, mas também para inúmeras outras aplicações, como em medicina, agricultura, indústria e meteorologia. Os materiais poliméricos que são geralmente empregados nestes tipos de sensores são as poliamidas, copolímeros de éster metacrílico, poli(fenileno acetileno) dopado com iodo e poli(tiofeno), entre outros (CHRISTENSEN *et al.*, 1993).

### **Biossensores**

Biossensor é um dispositivo capaz de fornecer informação analítica quantitativa ou semiquantitativa, usando um elemento de reconhecimento de origem biológica (receptor bioquímico), o qual está em contato espacial direto com um elemento de transdução capaz de converter a resposta química em um sinal

apropriado. Os elementos biológicos mais comuns incluem enzimas, antígenos, anticorpos, tecidos, entre outros (GERARD *et al.*, 2002).

Os biossensores enzimáticos vêm se tornando muito úteis em aplicações analíticas, devido à possibilidade de se combinar a seletividade e sensibilidade da enzima com a simplicidade dos transdutores eletroquímicos. A etapa fundamental no desenvolvimento de um biossensor é a imobilização e estabilização das enzimas ou proteínas sobre a superfície da matriz, no intuito de melhorar a estabilidade química destes materiais responsáveis pelo reconhecimento. Desta forma, materiais que possam permitir a imobilização de espécies mediadoras e moléculas biológicas são de grande potencial para o desenvolvimento de sensores e biossensores (PEREIRA *et al.*, 2002).

Uma possibilidade de imobilizador é a associação das qualidades dos eletrodos quimicamente modificados baseados em filmes poliméricos juntamente com a moderna instrumentação eletroquímica disponível atualmente, resultando em sensores com maior seletividade e sensibilidade. Segundo DAMOS *et al.* (2004), os filmes poliméricos têm sido muito empregados na preparação de eletrodos quimicamente modificados, principalmente no desenvolvimento de biossensores, na imobilização de um grande número de enzimas tais como uréase e penicilase, entre outras. O agente imobilizador mais estudado tem sido o polipirrol na imobilização de enzimas desidrogenases, incluindo álcool desidrogenase, glicose desidrogenase, frutose desidrogenase, lactato desidrogenase e glutamato desidrogenase.

Sensores baseados em eletrodo modificados com metaloporfirinas (análoga das enzimas) e polímeros têm sido desenvolvidos para determinação de NO, apresentando bons resultados quanto à estabilidade, rapidez na determinação e seletividade. Filmes de metaloporfirinas funcionalizadas com polímeros condutores foram estudados e mostram bons resultados na oxidação de drogas e preparação de seus metabólicos oxidados (PATERNO *et al.*, 2002).

### **Sensores gustativos**

Os sensores gustativos também vêm sendo muito estudados. Atualmente, o processo de avaliação da qualidade de bebidas é realizado por degustadores. Assim, o desenvolvimento de sensores para o monitoramento da qualidade contribuirá para o desenvolvimento de padrões mais confiáveis e precisos. Os

resultados parciais obtidos até o momento com filmes Langmuir-Blodgett de polianilina e polipirrol são animadores, pois não existem dificuldades aparentes na detecção e diferenciação dos paladares reconhecidos pelo sistema biológico humano. É possível ainda a distinção clara de substâncias salinas (NaCl e KCl) em diferentes concentrações molares (RIUL, 2002).

## 2.5 Técnicas Eletroquímicas

A eletroquímica envolve fenômenos químicos associados à separação de cargas. Muitas vezes esta separação leva à transferência de carga, que pode ocorrer homoganeamente em solução, ou heterogeneamente na superfície do eletrodo. Na realidade, para assegurar a eletroneutralidade, duas ou mais reações de transferência de carga ocorrem em direções opostas. Exceto no caso de reações redox homogêneas, as reações de transferência de carga estão separadas no espaço, usualmente ocorrendo em eletrodos diferentes, imersos em solução numa célula. Estes eletrodos estão ligados por meios condutores, tanto na solução (através do transporte iônico) como externamente (através de fios elétricos, etc.), de tal modo que a carga possa ser transportada (BOCKRIS *et al.*, 1969).

O transporte de cargas elétricas se dá através de diferentes fases químicas. Uma das fases é o eletrólito, no qual as cargas são transportadas pelo movimento de íons. Eletrólitos podem ser soluções líquidas, sais fundidos e sólidos. Outra fase, adjacente ao eletrólito, pode ser outro eletrólito ou um eletrodo, uma fase em que as cargas elétricas são transportadas através do movimento eletrônico. Eletrodos podem ser metais, semicondutores e líquidos.

As técnicas eletroquímicas envolvem medidas de parâmetros elétricos tais como corrente, potencial e carga como funções de parâmetros químicos. O uso de medidas elétricas visando a análise de espécies em solução encontra uma ampla faixa de aplicações, incluindo o monitoramento ambiental, o controle de qualidade industrial e as análises biomédicas (FERNANDES e KUBOTA, 2001).

Os processos eletroquímicos normalmente ocorrem na interface eletrodo/solução. A diferença entre as diversas técnicas eletroanalíticas está na natureza do sinal elétrico empregado. Os principais tipos de medidas eletroanalíticas são o potenciométrico e o potenciostático. Em ambos os casos pelo menos dois

eletrodos (trabalho e referência) e uma solução contendo a espécie eletroativa de interesse são necessários. No caso particular das técnicas voltamétricas é comum a utilização de um terceiro eletrodo denominado contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar.

A totalidade das reações químicas que ocorrem dentro da célula eletroquímica pode ser dividida em grupos de reações independentes. Em cada interface eletrodo/eletrólito ocorre um grupo de reações, que responde à diferença de potencial nesta interface.

Na maioria dos estudos existe o interesse no grupo de reações que ocorre numa determinada interface eletrodo-eletrólito. O eletrodo onde ocorrem tais reações é denominado eletrodo de trabalho. Para isolar um único grupo de reações é necessário que o restante da célula mantenha-se eletroquimicamente estacionário durante o experimento. Deste modo, o potencial do eletrodo de trabalho é usualmente medido em relação a um eletrodo de referência. As fases químicas e o potencial do eletrodo de referência não se alteram durante o experimento. Portanto, qualquer alteração no comportamento do sistema é atribuída ao eletrodo de trabalho (BARD e FAULKNER, 1980).

A magnitude da diferença de potencial na interface afeta as energias relativas dos transportadores de cargas nas duas fases e, portanto, controla a direção de transferência de cargas. A medida e o controle do potencial elétrico da célula eletroquímica é um dos aspectos mais importantes da eletroquímica experimental.

As técnicas potenciostáticas (potencial controlado) baseiam-se em situações dinâmicas (fluxo de corrente). Nesse caso, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é empregado por “forçar” uma mudança nas concentrações das espécies eletroativas na superfície do eletrodo por meio de um processo de oxidação ou redução eletroquímica. A corrente resultante desse processo redox é medida como uma função do tempo ou dos potenciais aplicados (PRASAD e MUNICHANRAIAH, 2002).

Os processos em que ocorrem transferências de elétrons através da interface eletrodo/eletrólito, gerando reações de redução ou oxidação, são denominados processos faradáicos. Tais processos são regidos pela lei de Faraday, ou seja, a quantidade total de produto de uma reação de óxi-redução é proporcional ao total de carga transferida através da interface eletrodo/eletrólito. Existem intervalos de

potenciais para uma dada interface eletrodo/eletrólito em que não ocorre transferência de cargas entre as fases. Entretanto, processos como adsorção e desadsorção podem ocorrer e conseqüentemente alterar a estrutura da interface. Ainda que cargas não atravessem a interface sob estas condições, correntes externas podem fluir (pelo menos transitoriamente) quando o potencial, a área do eletrodo ou a composição do eletrólito se alteram. Tais processos são denominados processos capacitivos ou não-faradáicos. Ambos processos, faradáicos e capacitivos, estão presentes quando ocorrem reações no eletrodo (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

### 2.5.1 Voltametria

A voltametria é uma técnica que tem sido bastante utilizada nos últimos anos. Como resultado dos avanços na teoria e na instrumentação, esta técnica torna-se a cada dia uma ferramenta simples e poderosa, seja para estudos fundamentais, tais como investigação detalhada de processos de eletrodos e seus mecanismos, seja para análise de traços.

A voltametria compreende um conjunto de técnicas eletroquímicas em que se estuda as relações corrente-potencial durante uma eletrólise em micro escala que se desenvolve em uma célula eletrolítica submetida a uma varredura de potencial. A célula é composta de um eletrodo polarizável (eletrodo de trabalho) geralmente constituído de um material inerte onde a espécie eletroativa de interesse é eletrolisada, um eletrodo não-polarizável (eletrodo de referência) como, por exemplo, eletrodo reversível de hidrogênio, eletrodo de calomelano saturado ou ainda eletrodo de prata/(cloreto de prata) e um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (CASES *et al.*, 2001).

Os eletrodos se encontram imersos em uma solução da espécie eletroativa de interesse, diluída num meio aquoso contendo um excesso de eletrólito inerte (eletrólito de suporte). A função deste eletrólito de suporte é reduzir a resistência do meio e eliminar a contribuição da corrente de migração através das espécies eletroativas. Estes três eletrodos estão ligados a um potenciostato, que gera a rampa de potencial, lê a corrente de interesse e fornece o sinal correspondente a essa leitura a um dispositivo apropriado de registro, dando origem a uma curva corrente-potencial chamada voltamograma.

A característica comum nas técnicas voltamétricas é que em todas elas aplica-se um potencial ( $E$ ) ao eletrodo de trabalho e monitora-se a corrente resultante ( $i$ ) que flui através da cela eletroquímica. Em alguns casos o potencial aplicado é variado continuamente com o tempo e em outros a corrente resultante é que é monitorada com o tempo ( $t$ ). Assim, todas as técnicas voltamétricas podem ser descritas como alguma função de  $E$ ,  $i$  e  $t$  (BRETT e BRETT, 1996).

O objetivo dos experimentos eletroanalíticos de potencial controlado é obter uma resposta de corrente que seja relacionada à concentração da espécie química sob investigação. Este objetivo é acompanhado pelo monitoramento da transferência de elétrons durante o processo redox da espécie de acordo com a equação:



Onde O e R são as formas oxidada e reduzida, respectivamente, do par redox.

Essas reações ocorrem em uma dada região de potenciais que são cinética e termodinamicamente favoráveis à transferência de elétrons.

### **Voltametria cíclica**

Voltametria cíclica é uma técnica experimental de reversão controlada do potencial. Um ciclo de varreduras em potencial é imposto ao eletrodo de trabalho e a corrente de resposta é observada. A análise da resposta em corrente pode fornecer informações tanto sobre a cinética e termodinâmica, da transferência de elétrons, na interface eletrodo/eletrólito, como sobre a cinética e mecanismos das reações químicas da solução (NOEL e VASU, 1990).

Como pode ser visto na Figura 2.11, a perturbação de potencial causado na voltametria cíclica, através da varredura, ao atingir  $E=E_{\max}$  é invertida e variada até  $E_f$ . Esse processo se repete sucessivamente ciclo após ciclo de varredura. Os parâmetros importantes são:

- O potencial inicial,  $E_i$
- A direção de varredura inicial
- A velocidade de varredura,  $v$
- O potencial máximo,  $E_{\max}$

O potencial final,  $E_f$

Não é comum, mas algumas vezes pode ser conveniente, variar os valores do  $E_{\max}$  e  $E_i$  entre ciclos sucessivos.

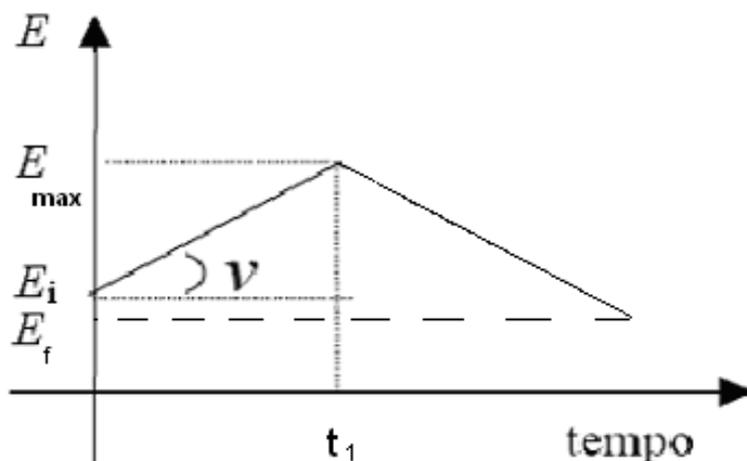


Figura 2.11 - Forma típica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência durante uma varredura completa em um experimento de Voltametria Cíclica (CRUZ T., 2000).

Uma corrente faradaica é registrada na zona relevante de potencial onde ocorre a reação no eletrodo. Há também uma contribuição capacitiva: ao varrer o potencial, a carga da dupla camada varia; esta contribuição aumenta com o aumento da velocidade de varredura. A corrente total é:

$$I = I_c + I_f = C (dE/dt) + I_f = vC + I_f$$

Onde  $I$  representa a corrente total do processo,  $I_c$  a corrente capacitiva,  $I_f$  a corrente faradaica,  $C$  a capacitância,  $E$  o potencial,  $t$  o tempo e  $v$  a velocidade de varredura.

Para um dado sistema em que é aplicada a técnica de voltametria cíclica, se a reação eletroquímica original é termodinamicamente reversível, como mostra a Figura 2.12, o pico de reoxidação ou redução do produto deve ocorrer quase ao mesmo potencial da reação direta. No caso de um processo irreversível, o referido pico ou estará ausente ou muito afastado do pico original (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

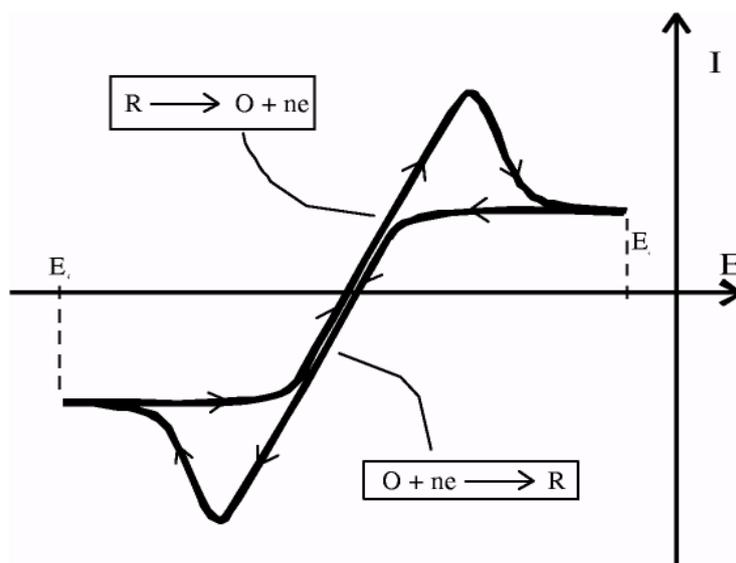


Figura 2.12 - Voltamograma para um sistema eletroquímico reversível (MUNFORD, 1998).

O comportamento voltamétrico de sistemas eletroquímicos onde ocorre a formação de depósitos no eletrodo de trabalho (eletrodeposição:  $O + ne^- \rightarrow R$  (sólido)) apresenta algumas particularidades. Correntes catódicas (redução) correspondem à formação de depósitos no eletrodo de trabalho e correntes anódicas (oxidação) correspondem à remoção de depósitos do eletrodo ou oxidação do mesmo. Caso a superfície do eletrodo de trabalho seja de material diferente de R, o crescimento do depósito exige um gasto de energia para a formação dos núcleos de crescimento (*Energia de Nucleação*). Tal gasto de energia se manifesta principalmente na primeira varredura, quando a superfície do eletrodo está sem depósito (TAKASHIMA *et al.*, 2003). Neste caso a primeira varredura apresenta um *laço de Nucleação* (Figura 2.13), a corrente catódica dispara na varredura de ida num potencial mais negativo do que o correspondente à redução rápida da corrente na varredura de volta (quando a superfície do eletrodo de trabalho está revestida pela espécie R).

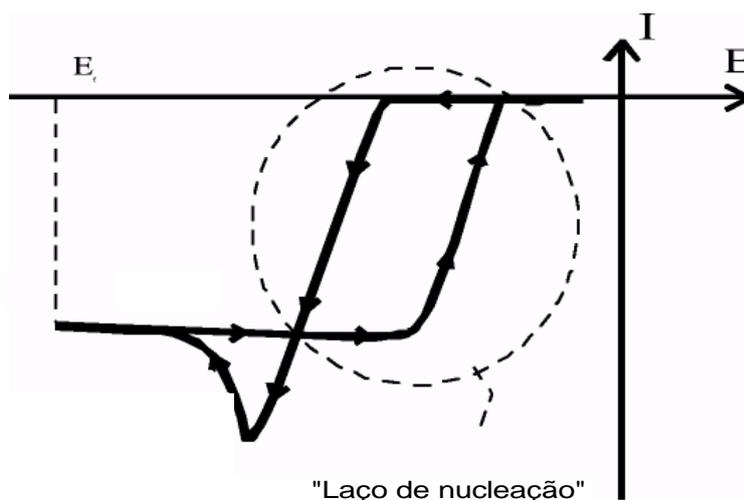


Figura 2.13 - Primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito (em destaque o "laço de nucleação"), (MUNFORD,1998).

O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas principais: formação dos núcleos de crescimento (Nucleação) e o crescimento do depósito a partir de tais núcleos. A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado. Nestes casos, é necessário que se criem núcleos para a subsequente coalescência, recobrimento e crescimento do depósito em espessura. Para sistemas onde o substrato (eletrodo de trabalho) é composto pelo mesmo material a ser depositado, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento.

## 2.6 Radiações Ionizantes

As radiações eletromagnéticas são constituídas por campos elétricos e magnéticos que oscilam perpendicularmente entre si e viajam, invariavelmente, a  $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  no vácuo. Segundo a teoria quântica, essa energia é transmitida de forma discreta, em forma de "pacotes", denominados fótons (HALLIDAY e RESNICK, 1998) De acordo com o efeito que a radiação produz na matéria com a qual interage, ela pode ser classificada como:

- Ionizante, como a radiação gama e os raios X.

- Não ionizante, como a luz e o calor radiante.

As radiações são denominadas de ionizantes quando interagem com a matéria produzindo íons, radicais e elétrons livres na matéria que sofreu a interação. A ionização se deve ao fato das radiações possuírem energia alta, o suficiente para quebrar as ligações químicas ou excitar elétrons dos átomos após colisões. Essas radiações possuem alta frequência e, conseqüentemente elevada energia. Ao interagirem, transformam os átomos ou moléculas em íons, ao contrário de radiações com maiores comprimentos de onda como, por exemplo, a luz, o infravermelho e a microonda que apenas possuem a capacidade de excitar os átomos ou moléculas sem alterar suas estruturas eletrônicas (EVORA *et al.*, 2003).

De modo geral, as radiações eletromagnéticas com comprimento de onda superior a 400nm, passando pelo visível e infravermelho ( $\lambda = 100\mu\text{m}$ ), para terminarem na zona de frequências muito baixas, como a da rede elétrica ( $\lambda = 500 \text{ km}$ ), são consideradas não ionizantes e as que possuem energias maiores do que 10 eV e comprimentos de onda menores do que o da região do ultravioleta em 350 nm representam a classe das radiações ionizantes, como mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Família das Radiações Eletromagnéticas ( GARCIA, 2002).

Radiação	Comprimento de onda	Energia (eV)	Frequência (Hz)	Transição típica
Ondas elétricas	> 10km	$< 10^{-10}$	$< 10^4$	Vibração molecular
Diatermia	500m – 10m	$10^{-8} - 10^{-7}$	$10^6 - 10^7$	Vibração molecular
Ondas de rádio	1km – 1cm	$10^{-10} - 10^{-3}$	$10^4 - 10^{11}$	Vibração molecular
Microondas	10cm – 0,1cm	$10^{-5} - 10^{-3}$	$10^9 - 10^{11}$	Vibração molecular
Infravermelho	400 $\mu\text{m}$ – 800nm	0,05 – 0,5	$10^{11} - 10^{14}$	Vibração molecular
Visível	800nm – 400nm	1 - 3	$10^{14} - 10^{15}$	Orbitais externos
Ultravioleta	400nm – 100A <sup>o</sup>	3 - 124	$10^{15} - 10^{17}$	Orbitais externos e ionização
Raios X	100A <sup>o</sup> - 1A <sup>o</sup>	124 – 12k	$10^{17} - 10^{20}$	Orbitais internos
Raios gama	1A <sup>o</sup> - 10 <sup>-3</sup> A <sup>o</sup>	12k – 12M	$10^{19} - 10^{22}$	Nuclear

### 2.6.1 Interação da radiação com a matéria

A interação das radiações ionizantes com a matéria é um processo que se passa em nível atômico. Ao atravessarem um material, estas radiações transferem energia para as partículas que forem encontradas em sua trajetória. Caso a energia transferida seja superior à energia de ligação do elétron com o restante da estrutura atômica, este é ejetado de sua órbita. O átomo é momentaneamente transformado em um íon positivo. O elétron arrancado (íon negativo) desloca-se no meio, impulsionado pela energia cinética adquirida neste processo. Esta energia é dissipada através da interação do elétron com elétrons e núcleos de outros átomos, eventualmente encontrados em sua trajetória. Novos íons podem, assim, serem introduzidos na matéria. O processo é interrompido quando, tendo sua energia dissipada em interações (choques), os elétrons (e suas cargas negativas) acabam capturados por moléculas do meio (MESQUITA *et al.*, 2003).

Diferentes tipos de radiações interagem de diferentes modos com a matéria, tornando alguns tipos de radiação mais penetrantes do que outros. Radiações eletromagnéticas são as mais penetrantes e quanto maior a sua energia, maior é o seu alcance na matéria. Partículas carregadas, devido à sua massa e carga, interagem muito intensamente com a matéria, tornando o seu alcance pequeno quando comparado ao da radiação eletromagnética. Entretanto, para partículas idênticas, quanto maior a energia maior o seu alcance (MUKHIN, 1987).

A intensidade da interação com a matéria (e o "estrago" causado por ela) não cresce com a sua energia. Radiações com energias altíssimas podem passar praticamente despercebidas pela matéria, enquanto radiações com energias mais baixas (da ordem das diferenças de energias dos níveis atômicos) são altamente absorvidas pela matéria (SEVIL *et al.*, 2003).

A quantidade de radiação absorvida por um material se torna maior à medida que aumentamos a espessura desse material. A Figura 2.14 ilustra de forma simplificada a forma como a radiação incide sobre o material absorvedor e a transmissão da radiação não absorvida por este.

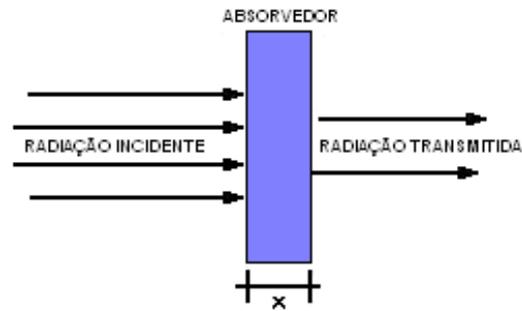


Figura 2.14 – Incidência de radiação sobre um material absorvedor.

Quanto maior a espessura de um material, maior a quantidade de radiação que ela absorve, ou seja, menor a intensidade do feixe que atravessa o material. Um fato interessante, é que a intensidade de radiação que emerge do lado oposto a barreira nunca é completamente eliminada, por maior que seja a espessura utilizada. Como a absorção obedece a uma lei exponencial, a intensidade diminui, porém nunca se anula completamente (GARCIA, 2002).

São cinco os processos fundamentais dessa interação da radiação com a matéria:

- Espalhamento coerente
- Efeito fotoelétrico
- Efeito Compton
- Produção de par
- Fotodesintegração

### **Espalhamento coerente**

É também chamado de espalhamento Rayleigh ou espalhamento Thomson. Ocorre quando o fóton transfere para um átomo-alvo toda a sua energia sem, contudo, removê-lo da eletrosfera. O elétron salta para um orbital de maior energia e, por isso, o átomo fica num estado excitado. Depois de algum tempo, o elétron retorna ao seu orbital de equilíbrio, devolvendo a energia que recebeu sob a forma de um outro fóton. Este tem comprimento de onda igual ao do fóton incidente, mas se propaga numa direção diferente, caracterizando o espalhamento. O efeito é coerente porque o comprimento de onda emergente é igual ao comportamento da onda incidente. Ao fim desse processo não ocorreu transferência de energia nem

ionização do átomo-alvo. O único efeito produzido é a mudança de direção de propagação do fóton (TAUHATA *et al.*, 2003).

### Espalhamento fotoelétrico

Esse efeito ocorre quando um fóton interage com um elétron orbital transferindo para ele toda a sua energia. Para isso, o fóton precisa ter energia suficiente para deslocar o elétron e ainda para lhe fornecer energia cinética suficiente a fim de afastá-lo do núcleo. Nessa interação o fóton desaparece e o átomo é ionizado (SCAFF, 1997), esse efeito pode ser visualizado na Figura 2.15. O efeito fotoelétrico é predominante para baixas energias, ou seja, tem maior probabilidade de ocorrer quando a energia do raio incidente é menor que 100 keV.

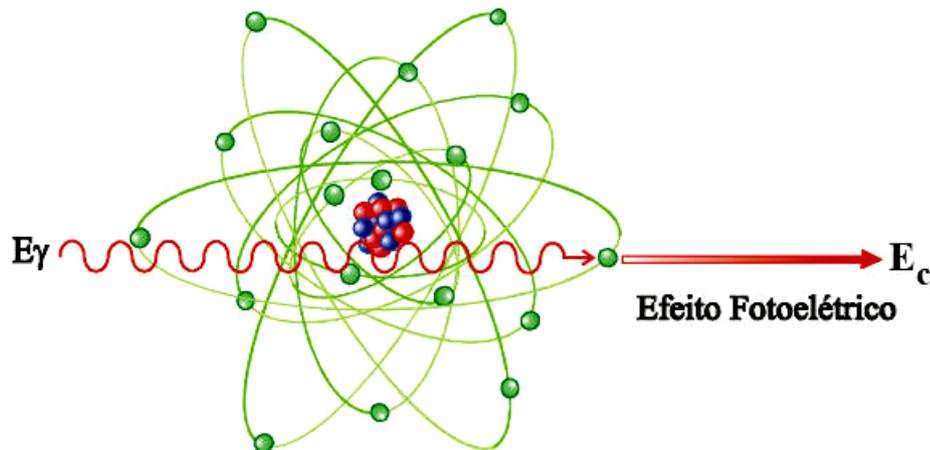


Figura 2.15 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico (TAUHATA *et al.*, 2003).

### Efeito Compton

Quando a radiação possui uma energia maior do que 100 keV o efeito predominante é o espalhamento Compton (Figura 2.16). Nesse efeito o raio incidente cede parte da sua energia a um elétron do átomo que ganha velocidade, porém, ainda resta uma certa quantidade de energia em forma de radiação, do raio incidente, que percorre dentro do material em outra direção e com uma energia menor. Esta radiação é denominada “espalhada” ou “dispersa”.

O resultado disso é a produção de par iônico (elétron/átomo positivo) e de fóton dotado de baixa energia. A energia do fóton incidente é usada não só para deslocar o elétron-alvo do seu orbital, mas também para fornecer-lhe energia cinética para que abandone o átomo a que pertencia. A quantidade de energia perdida para deslocar o elétron periférico é pequena, quando comparada aquela do efeito fotoelétrico. Isso se deve ao fato de que, estando longe do núcleo, tais elétrons se ligam a ele fracamente. Quanto maior for o ângulo de desvia, maior será a energia transferida para o elétron e, conseqüentemente, menos energético será o fóton emergente (WOLBARST, 1993).

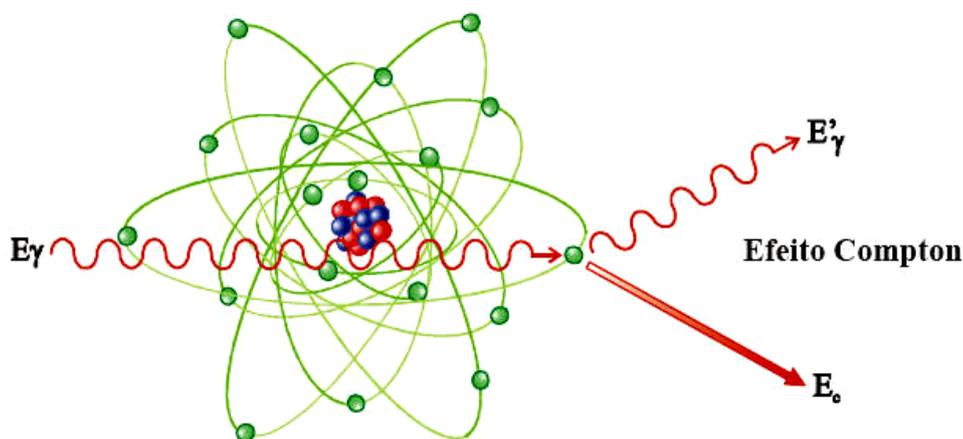


Figura 2.16 – Representação esquemática do efeito Compton (TAUHATA *et al.*, 2003).

### Produção de par e fotodesintegração

Na produção de par, como ilustra a Figura 2.17, um fóton de alta energia, ao se aproximar de um núcleo atômico pesado, é transformado em duas partículas com massas semelhantes à massa do elétron. Uma delas, o pósitron ( $e^+$ ), transporta carga positiva, enquanto a outra, o nêutron ( $e^-$ ), é negativa. Essas partículas se afastam uma da outra com grande velocidade. Com isso elas são impedidas de se recombinar e, conseqüentemente, de sofrer aniquilação. A massa do elétron e do pósitron é de 0,51MeV. Assim, esse tipo de interação não pode existir com fótons de energia menor do que 1,02MeV (GARCIA, 2002).

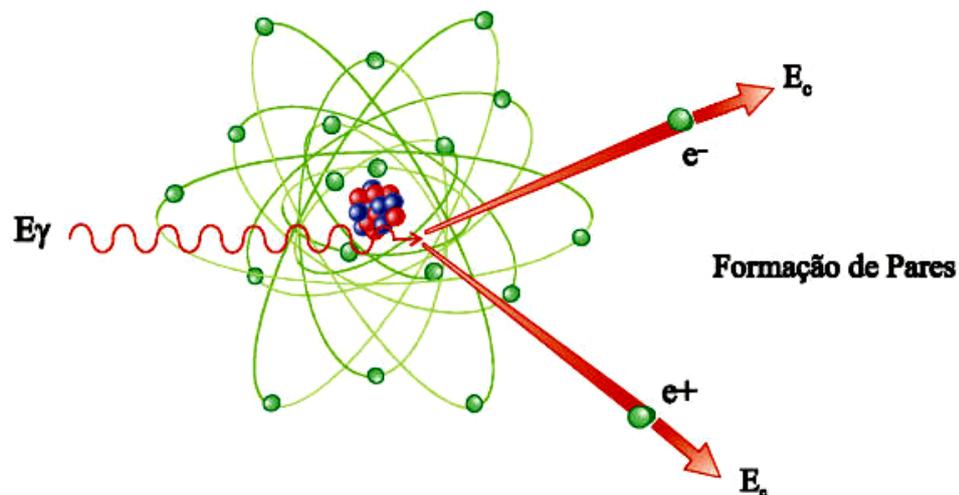


Figura 2.17 – Representação esquemática da produção de par (TAUHATA *et al.*, 2003).

Na fotodesintegração o fóton de raios-X de alta energia (7 a 15MeV) é absorvido pelo núcleo que, assim, se desestabiliza e acaba por ejetar um nêutron, um próton, uma partícula alfa ou mesmo um grupo de partículas.

### 2.6.2 Interação da radiação com polímeros

A radiação ionizante, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes na sua estrutura físico-química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material (CLEGG e COLLYER, 1991).

Na irradiação com feixes de elétrons, os elétrons acelerados em baixas energias ( $E < 8$  MeV), depois de penetrarem na matéria, interagem eletrostaticamente com elétrons e núcleos atômicos, sofrendo atração e repulsão. Muitos elétrons são removidos do feixe na interação com elétrons orbitais pela excitação e ionização dos átomos do meio (EVORA *et al.*, 2002).

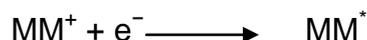
As moléculas poliméricas quando são irradiadas, liberam elétrons de alta energia e provocam ionização da molécula.



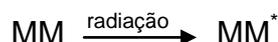
Este elétron primário causa ionização de outras moléculas produzindo mais elétrons.



Os íons carregados positivamente desaparecem rapidamente ao combinarem com elétrons. Isto produz um estado eletrônico altamente excitado.



Uma parte das interações da radiação com o material polimérico pode também resultar diretamente em transferência de energia, que não é suficiente para causar ionização, mas resulta diretamente em um estado eletronicamente excitado.



Estas moléculas que se encontram no estado excitado decaem para o estado fundamental emitindo fosforescência e fluorescência ou por meio de reações químicas, por quebra heterolítica da ligação produzindo íons, ou por quebra homolítica de ligações, favorecendo a formação de radicais, onde ocorrerá o processo de reticulação.



O processo de reticulação introduz ligações cruzadas, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida. O grau de reticulação é proporcional a dose absorvida, sendo independente da intensidade da radiação.

No caso de irradiações com energias superiores ( $E > 8$  MeV), além do processo de reticulação, as cadeias poliméricas começam a sofrer cisão e o polímero passa pelo processo de degradação (SOUZA *et al.*, 2001).

### 2.6.3 Degradação de polímeros expostos à radiação

A degradação é o resultado de interações complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade, assim como outros fatores do ambiente. Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes e condições de serviço, tendo sua vida útil limitada, dependendo da agressão sofrida. A degradação faz com que os polímeros sofram alterações nas propriedades reológicas, como diminuição da viscosidade, devido à diminuição de cadeias moleculares; perda de propriedades mecânicas; desenvolvimento de odor; alterações nos aspectos superficiais, como amarelamento, fissuramento, rachaduras, perda de brilho e perda de transparência (AOKI e TANO, 2005).

A radiação ultravioleta possui normalmente níveis de energia necessários para causar ruptura de algumas das principais ligações presentes nas cadeias poliméricas ou nas composições poliméricas, bem como para causar processos fotofísicos e fotoquímicos que podem ocasionar a “dissociação” do polímero, microfibrilamento e trincas. O efeito fotoquímico é um parâmetro decisivo na degradação dos polímeros.

O risco para um polímero sob exposição de radiação ultravioleta é geralmente dependente da intensidade dessa radiação. A degradação fotoquímica ocorre preferencialmente perto da superfície do polímero exposta à temperatura elevada e altos níveis de radiação ultravioleta (O'DONNELL *et al.*, 1994). Os polímeros têm diferentes sensibilidades fotodegradativas à luz ultravioleta de diferentes comprimentos de onda; as variações de sensibilidade resultam das diferenças nas suas estruturas moleculares e composições químicas. A Tabela 2.5 mostra dados de energias e respectivos comprimentos de onda para algumas ligações químicas que podem ser encontradas freqüentemente nas estruturas poliméricas.

Tabela 2.5 – Energia e comprimento de onda de algumas ligações químicas encontradas nas estruturas poliméricas (VAN VLACK, 1984).

Ligação	Energia (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Energia de ligação (eV)	Comprimento de onda da respectiva energia de ligação (nm)
C - C	370	3.8	326
C = C	680	7.0	177
C - H	435	4.5	275
C - N	305	3.2	387
C - O	360	3.7	335
N - H	430	4.5	275

As radiações UVB são as que mais afetam negativamente as propriedades mecânicas destes materiais, reduzindo suas vidas úteis, pela degradação com cisão de cadeias causada por formação de radicais livres. A fotodegradação por radicais livres pode iniciar-se tanto por dissociação causada pela colisão de um fóton com energia suficiente na molécula polimérica, ou pela presença de alguma impureza, por exemplo, traços de metais de catalisador de polimerização. A foto degradação é mais lenta em polímeros orientados (MUKHIN, 1987).

BORRELLY (2002), concluiu que a fotodegradação é determinada pela propriedade de absorção de luz do polímero (fração da luz incidente que o polímero é capaz de absorver) e pela interação da luz absorvida com a cadeia polimérica quanto à energia de suas ligações químicas. A espessura do material polimérico interfere na extensão da sua degradação, visto que materiais mais espessos limitam a difusão do oxigênio e a penetração dos raios UV pelo material durante as reações de foto-oxidação.

Alguns polímeros, como as poliolefinas PP e PE, absorvem fortemente a radiação ultravioleta em comprimentos de onda menores que 250 nm, inferior aos raios que atingem a superfície terrestre (290 nm) e, apesar disso, são altamente suscetíveis a fotodegradação. A explicação mais aceita é que hidroperóxidos (-POOH), e carbonilas (>C=O), gerados no processamento ou na síntese, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem fortemente a radiação solar na região do UV, comprometendo significativamente a estabilidade destes polímeros e causando sua fotodegradação. Outros agentes também podem contribuir para a

aceleração do processo de degradação atuando como iniciadores da fotodegradação como, pigmentos, cargas e lubrificantes ou plastificantes (RABELLO, 2000).

O mecanismo de fotodegradação / foto-oxidação tem sido muito estudado no polietileno devido à simplicidade de sua estrutura molecular. A Figura 2.18 mostra esquematicamente as etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno.

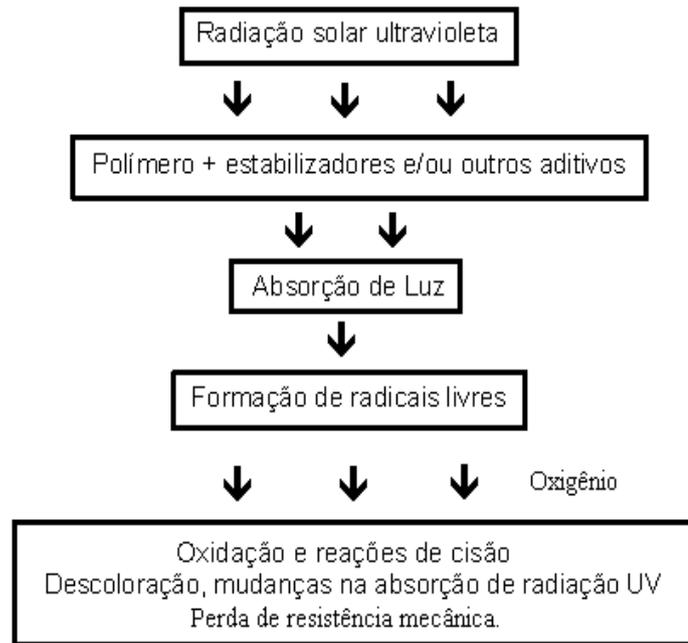


Figura 2.18 - Esquema simplificado das etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno (ANDRADY *et al.*, 1998).

No caso do poliestireno, a absorção da luz de comprimento de onda menor que 300 nm resulta na formação de *singletes* em estado excitado nos grupos fenil, como mostra a Figura 2.19.

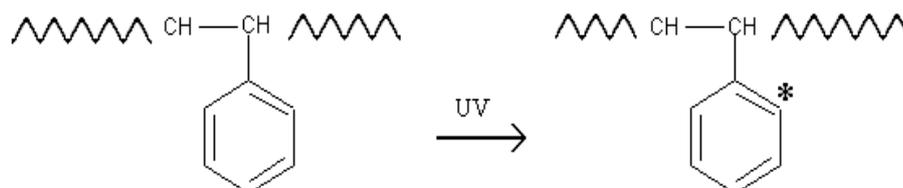


Figura 2.19 – Efeito da radiação sobre o Poliestireno (SUYICHUK e WHITE, 2000).

Este estado eletronicamente excitado pode ser detectado por métodos de luminescência (fluorescência e fosforescência) e por absorção de luz. O poliestireno degrada também por foto-irradiação de luz com comprimentos de onda maiores que 300 nm, pelos seus grupos terminais e ocasionalmente por alguma impureza incorporada.

Segundo IVANOV (1992), as radiações ionizantes conduzem a reestruturação de polímeros, com a formação de ligações cruzadas, ou sua degradação. Para polímeros CH – CH (que contenham átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono) ocorrem predominantemente a formação de ligações cruzadas como, por exemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, polivinilacetato, poliamidas, poliéster, etc . Já para polímeros contendo átomos de carbono quaternários e halogênios, o processo predominante é o de degradação (politetrafluoretileno, poliisobutileno, polimetacrilonitrila, poli- $\alpha$ -metilestireno, etc). O grau destas transformações depende da natureza do polímero, da dose absorvida e das condições de tratamento antes e depois da irradiação.

#### **2.6.4 Degradação da polianilina**

O modelo desenvolvido para explicar o comportamento da resistência elétrica da polianilina, quando o polímero interage com a radiação, baseia-se em dois fenômenos que podem acontecer simultaneamente: a oxidação direta da cadeia polimérica e reação com produtos da radiólise de moléculas de água próximas ao material polimérico (WOLSZCZAK *et al.*, 1995).

A polianilina, quando submetida à radiação ionizante, sofre oxidação de sua cadeia polimérica por meio da retirada de elétrons de sua estrutura. Com a saída destes elétrons são geradas cargas positivas (na estrutura polimérica) que tornam o polímero carregado, como apresentado na Figura 2.20 – A.

Para facilitar o entendimento do mecanismo de interação durante a irradiação da polianilina (em presença de água) é necessário primeiro entender quais são os produtos da radiólise da água que podem estar presentes no sistema e como os mesmos podem interagir com a polianilina durante a irradiação.

Segundo LIMA (1999), a radiólise da água resulta na formação de várias espécies radiolíticas. Dentre essas espécies, as que se encontram em maior percentual de formação são representadas na Figura 2.20 – C, D, E.

As interações destas espécies radiolíticas com a polianilina podem provocar mudanças estruturais e nas propriedades elétricas do polímero. Por isso, devem ser consideradas como fator relevante durante as análises das propriedades dos polímeros após ter sido irradiado.

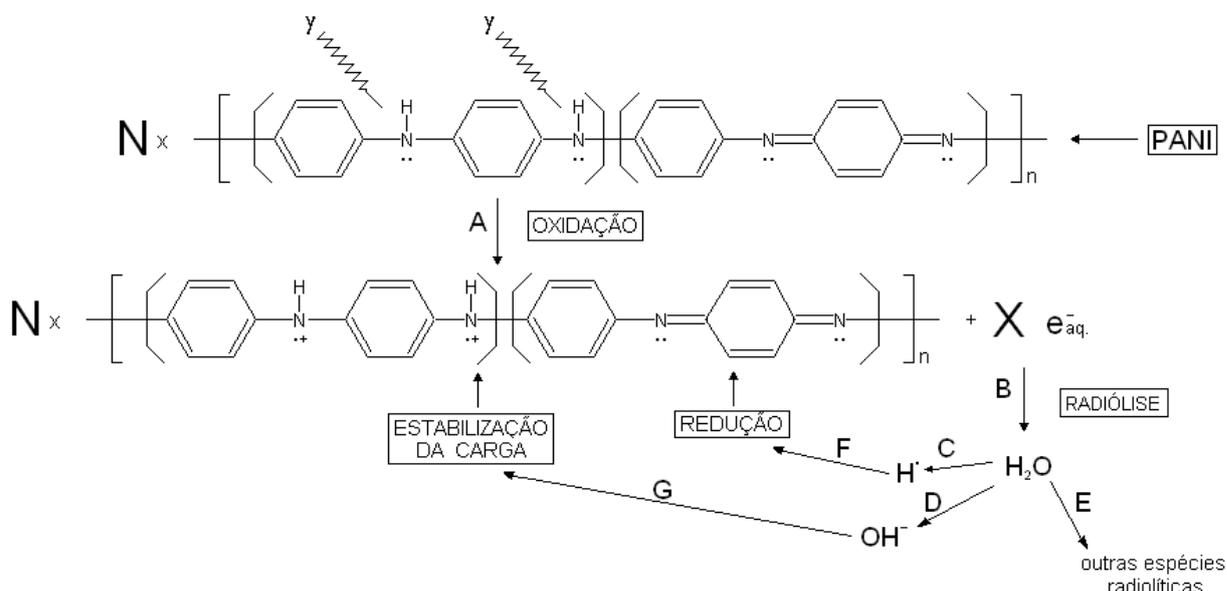


Figura 2.20 – Irradiação da Polianilina na presença de água (LIMA, 1999).

Pode-se explicar o comportamento da polianilina considerando que o polímero dopado encontra-se levemente reduzido ou levemente dopado. No primeiro caso, ao ser irradiado o processo é puramente oxidativo, de início a condutividade aumenta pelo fato do polímero estar sendo levado pela radiação ao estado de oxidação ideal. Após este ponto, que depende da dose, a contínua oxidação do polímero, por meio da radiação que arranca elétrons da cadeia polimérica, leva a polianilina a um estado de oxidação elevado resultando na diminuição da condutividade. No segundo caso, em que a desdopagem pode ter sido provocada pelo manuseio da amostra, ou o tratamento em vácuo para secagem pode retirar o agente dopante do polímero e conseqüentemente desdopar levemente a amostra. Neste caso, o processo pode ser explicado como um processo oxidativo do polímero criando um defeito do tipo  $H^+$  na sua estrutura que combinado com  $OH^-$ , gerados

durante a radiólise de moléculas de água existentes no polímero, se estabiliza e desta forma dopa novamente o polímero resultando no aumento da condutividade. As moléculas de água existentes dentro do polímero são finitas e quando estas acabam o processo continua, levando o polímero a um estado de oxidação mais elevado e conseqüentemente, a um aumento da resistência do mesmo.

Para a polianilina dopada, na ausência da umidade, o efeito da radiação é sempre o da oxidação da cadeia polimérica levando o polímero cada vez mais a um estado de oxidação maior e conseqüentemente a um aumento da resistência do filme. Enquanto que, na presença de umidade, dependendo do estado inicial em que a polianilina se encontre (levemente reduzida, oxidada ou desdopada), o efeito observado é uma combinação da oxidação da cadeia polimérica com a radiólise das moléculas de água, resultando na diminuição da resistência.

Para comprovar que a água participa de modo fundamental na variação da condutividade da polianilina, (LIMA, 1999) colocou um filme dopado sob vácuo por 15 dias em um dessecador contendo sílica gel. Estando o filme seco, o mesmo foi irradiado no intervalo de dose de 0 a 4300 Gy. A irradiação foi feita no recipiente preparado para condições secas. Observou-se assim, que durante todo período da irradiação houve um aumento da resistência elétrica da amostra, comprovando que o efeito da radiação é somente a oxidação da polianilina.

## 3 EXPERIMENTAL

### 3.1 Reagentes e Soluções

Para a realização dos experimentos de síntese da polianilina foram utilizados os seguintes reagentes, ácido sulfúrico (Merck), sulfato de sódio (Merck) e o monômero anilina (Vetec). A anilina foi destilada na presença de zinco metálico, a fim de evitar a oxidação química em temperatura elevada, posteriormente foi armazenada em recipiente escuro evitando-se assim a fotooxidação e por fim, foi mantida sob atmosfera de nitrogênio em geladeira. Os demais reagentes de grau analítico, como indicado pelo fabricante, não passaram por nenhum processo prévio de purificação.

A solução eletrolítica utilizada para polimerização eletroquímica do monômero, foi composta por ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , sulfato de sódio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e anilina  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Logo após sua preparação, esta foi armazenada em frasco âmbar e mantida a temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e purificada através de um sistema PURITECH (Permutation E.J. Krieger & Cia Ltda).

A concentração estipulada para cada substância componente da solução eletrolítica foi definida através de resultados obtidos em estudos anteriores (CRUZ, 1995), onde os filmes de polianilina depositados eletroquimicamente mostraram boas propriedades redox.

A opção pelo uso do meio de crescimento em ácido sulfúrico, deve-se ao fator de crescimento acelerado em relação aos demais ácidos, como o ácido clorídrico. O íon sulfato é de grande dimensão, se comparado ao íon cloreto e dessa forma o transito do sulfato no interior do polímero pode conduzir a uma maior porosidade na malha polimérica, onde se espera dessa forma a obtenção de uma superfície ativa maior (YAJIMA, 2003).

O carbono grafite utilizado como substrato para síntese da polianilina foi obtido da empresa japonesa EBIDEM, importado pela empresa Egyper Carbon Produtos de Carvão e Grafite Ltda. As especificações apresentadas pela empresa sobre o grafite (ET-5) se resumiram a dureza de 70 shor, granulação  $5 \mu\text{m}$  (média) e

densidade de  $1,85 \text{ g.cm}^{-3}$ . Já a platina foi obtida da empresa Degussa Brasil com especificações de alto grau de pureza.

### 3.2 Eletrodos

Na confecção dos eletrodos de trabalho foram utilizados como substratos a platina e o carbono grafite. O eletrodo de platina como mostra a Figura 3.1 constituiu-se por uma chapa fina do metal de área igual a  $3,24 \text{ cm}^2$ .



Figura 3.1 – Eletrodo de platina.

O eletrodo de carbono grafite foi confeccionado com resina epoxídica numa proporção de 60% de resina e 40% de agente de ligação cruzada. O molde utilizado para confecção dos eletrodos constituiu-se de silicone e possuía capacidade para montagem de três unidades simultâneas. O processo de montagem dos eletrodos passou por três etapas:

Primeira - preparação de uma lâmina fina de resina na parte inferior do molde para posterior acomodação do eletrodo;

Segunda - montagem do eletrodo de carbono grafite e deposição sobre a lâmina de resina já endurecida;

Terceira - revestimento do eletrodo com resina ficando apenas a parte superficial do carbono grafite exposta.

Depois de prontos, os eletrodos foram lixados com lixa 220 e 600 para total exposição do carbono grafite. O processo de lixamento foi feito manualmente e de maneira suave para que toda a superfície do carbono grafite ficasse homogênea e sem profundas arranhaduras. O aspecto do eletrodo pode ser visualizado na Figura 3.2. Na parte central do eletrodo encontra-se o substrato de carbono grafite e na lateral o revestimento com resina epóxi. A área do eletrodo representada pelo carbono grafite foi de  $0,25 \text{ cm}^2$ .

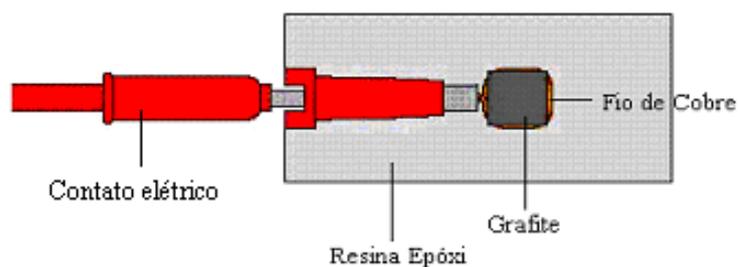


Figura 3.2 – Eletrodo de trabalho composto por carbono grafite embutido em resina epóxi.

Como referência de potencial foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e como eletrodo auxiliar um bastão de grafite como diâmetro de 7,9 mm e comprimento de 7,5 cm como ilustra a Figura 3.3.

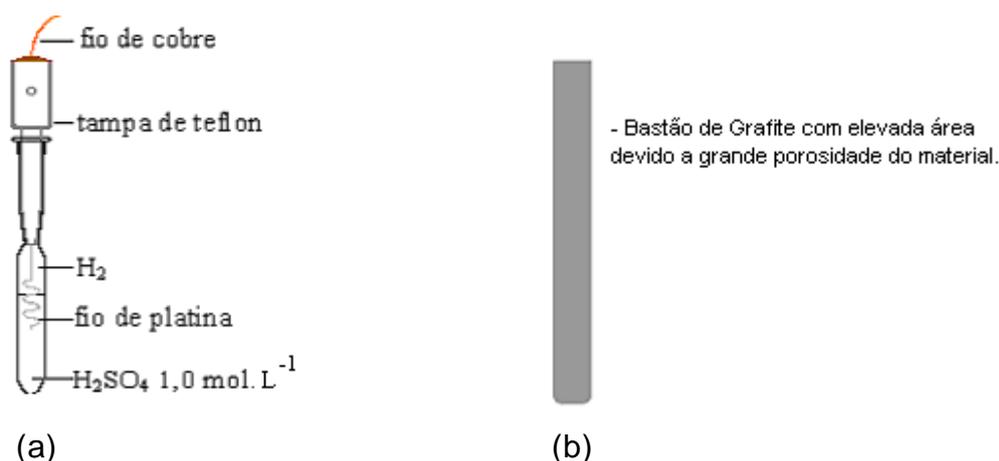


Figura 3.3 – (a) eletrodo de referencia e (b) eletrodo auxiliar.

Os eletrodos de carbono grafite foram submetidos primeiramente a um processo de limpeza mais rigorosa que consistiu na lavagem destes com esponja, água e detergente para remoção da vaselina depositada nas paredes da resina do eletrodo. Em seguida estes foram imersos em solução de potassa alcoólica e por último enxaguados várias vezes com água purificada. Para a limpeza do eletrodo de platina foi necessária a permanência deste em solução de sulfonítrica à quente por 5 minutos e posterior enxágüe com água destilada.

Quanto à limpeza do eletrodo de referência, antes do início dos experimentos, as partes de vidro foram imersas em solução de sulfonítrica, seguida de lavagens com água destilada purificada quente e posteriormente enxágüe com a própria

solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizada na preparação do eletrodo reversível de hidrogênio.

O eletrodo auxiliar também passou pelo mesmo procedimento de limpeza do eletrodo de referência para garantia de que todas as substâncias nele depositadas fossem removidas evitando possível contaminação do eletrólito.

### 3.3 Cella Eletroquímica

A célula utilizada nos experimentos eletroquímicos constituiu-se num sistema convencional de um compartimento e três eletrodos, com capacidade para cerca de 100 mL de solução, como ilustrado na Figura 3.4. Constituída em vidro e com orifícios na tampa capazes de suportar os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência.

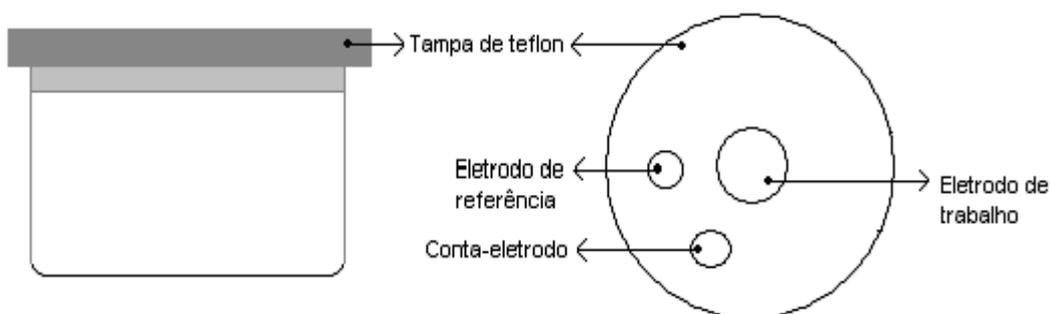


Figura 3.4 – Esquema da célula eletroquímica utilizada na realização das medidas voltamétricas.

A célula foi submetida, previamente aos experimentos, a um processo de limpeza que contemplava uma imersão completa da célula em solução de potassa alcoólica. Posteriormente, a célula era imersa em solução de sulfonítrica seguida de vários enxágües com água destilada purificada e por último um enxágüe com a própria solução eletrolítica de trabalho.

### 3.4 Instrumentação e Técnica Analítica

A aparelhagem utilizada para realização das medidas eletroquímicas de síntese da polianilina foi constituída por um potenciostato/galvanostato – PAR – mod. 273 A – Priceton Applied Research, interfaceado a um microcomputador, através de uma GPIB (IEEE 488) conforme Figura 3.5. A técnica foi a de Voltametria Cíclica responsável pela determinação dos parâmetros de caracterização eletroquímica dos filmes. Como foi visto anteriormente a voltametria cíclica apresenta vantagens em relação às outras técnicas, dentre outras ela proporciona filmes mais homogêneos e permite maior controle do processo de polimerização.



Figura 3.5 – Fotografia do conjunto de equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos: Potenciostato/Galvanostato; computador dedicado ao sistema e célula eletroquímica.

Na célula eletroquímica, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, pertencente ao circuito eletrônico do potenciostato. O amplificador operacional atua quando aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua (Figura 3.6). Assim a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios

(como eletrólise, por exemplo) no eletrodo de referência. Com este recurso o eletrodo de referência realiza o seu papel sem interferências, que é o de manter o seu potencial constante durante as medidas. Por isto pode-se usar além do eletrodo de trabalho e do auxiliar, um eletrodo de referência de dimensões pequenas, o que facilita o uso de recipientes voltamétricos de tamanho reduzido. De um modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as seguintes vantagens: (1) é mais adequada para soluções diluídas, (2) pode ser usada para soluções de alta resistência (solventes orgânicos, mistura água mais solvente orgânico) e (3) pode ser usada com eletrólitos suporte mais diluídos.

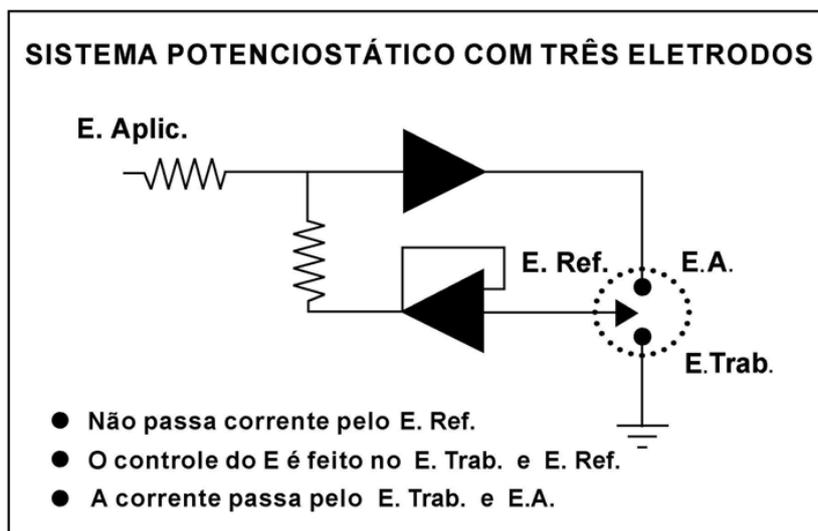


Figura 3.6 - Esquema mostrando a célula conectada a um sistema potenciostático.

### 3.5 Caracterização das Propriedades Eletroquímicas da Polianilina

Nesta primeira etapa experimental buscou-se caracterizar as propriedades eletroquímicas da polianilina sintetizada sobre substrato de carbono grafite. Para isso, foram realizadas sínteses da polianilina sobre eletrodo de carbono grafite e posteriormente, sobre eletrodo de platina para que os resultados dos processos de crescimento de ambos fossem comparados.

Além da comparação dos perfis voltamográficos apresentados pela polianilina depositada sobre carbono grafite e platina, foram realizadas medidas comparativas das cargas anódicas e das medidas capacitivas a partir dos voltamogramas de

crescimento, afim de se obter uma melhor caracterização do filme depositado sobre carbono grafite.

### 3.5.1 Síntese eletroquímica da polianilina sobre eletrodo de carbono grafite

A anilina foi eletropolimerizada sobre eletrodo de carbono grafite, através de voltametria cíclica, em velocidades de varredura de 10, 20, 30, 40 e 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e em solução aquosa contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e 0,05  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de monômero. A primeira varredura de potencial foi feita entre 0,05 V e 1,40 V, sendo que neste intervalo verifica-se a onda de oxidação da anilina sobre o substrato eletródico. Nas varreduras subseqüentes, a faixa de potencial foi restrita entre 0,05 V e 1,00 V, intervalo no qual o monômero se oxida preponderantemente sobre o polímero formado na etapa anterior, observando uma elevada taxa de crescimento do mesmo.

Nestes experimentos, a polimerização desenvolveu-se ao longo de 80 ciclos para as velocidades de 10 e 20  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , para as demais velocidades, os ciclos se estenderam até 120. Isso ocorreu devido ao fato do polímero acumular uma maior quantidade de carga em velocidades de varredura menores, em conseqüência a um maior tempo de exposição em potenciais oxidativos. Entretanto, os melhores filmes de polianilina foram obtidos na faixa entre os ciclos 20-40, após estes ciclos, a quantidade de polímero formado provocou algumas deformações no voltamograma.

A cada década de ciclos completados, a polimerização foi interrompida e o polímero formado submetido a sucessivas voltametrias cíclicas, no intervalo de 0,05 V a 0,80 V, dentro do qual o polímero permanece quimicamente estável e com a espessura inalterada pela ação do potencial. Essas voltametrias promovidas a velocidades de varredura de 10 a 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , na presença do monômero, foram realizadas para que as medidas das correntes que possibilitaram os cálculos de capacitância fossem tomadas.

Os dados relativos as cargas calculadas ao longo deste trabalho foram resultantes da integração das áreas correspondentes a parte anódica dos voltamogramas cíclicos registrados.

### 3.5.2 Síntese eletroquímica sobre eletrodo de platina

A polianilina foi sintetizada sobre o eletrodo de platina a partir da mesma solução descrita acima composta por  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina. A única variável estabelecida entre os dois processos de síntese foi o número de ciclos de crescimento que para o eletrodo de platina se manteve em 50 ciclos devido ao fato da platina ser mais catalítica do que o carbono grafite.

Também para a síntese da polianilina sobre eletrodo de platina foram realizadas varreduras de  $10$  a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  no intervalo de potenciais entre  $0,05 \text{ V}$  e  $0,80 \text{ V}$  a cada década de ciclos de crescimento, com a mesma finalidade descrita anteriormente.

### 3.6 Exposição da Polianilina a Radiação

Para o estudo da degradação da polianilina foram confeccionados novos eletrodos de carbono grafite sintetizados segundo a mesma metodologia descrita anteriormente. Não foram realizados experimentos com eletrodos de platina, uma vez que estes serviram apenas como objeto de comparação na etapa de caracterização das propriedades eletroquímicas da polianilina sintetizada sobre eletrodo de carbono grafite.

Nesta etapa os experimentos foram divididos em três grupos e em cada um foi utilizado um tipo de radiação com energia diferente afim de analisar a influencia de cada uma sobre as propriedades eletroquímicas da polianilina. No primeiro grupo de experimentos buscou-se identificar a influencia da radiação solar indireta (natural) e da luz fria de baixa intensidade (artificial) sobre as propriedades redox da polianilina e a estabilidade do filme depositado sobre eletrodo de carbono grafite. No segundo, procurou-se avaliar somente o efeito da exposição acelerada à radiação ultravioleta e por último, foi realizado um experimento com raio X.

### 3.6.1 Radiação natural/artificial

Os ensaios de fotodegradação foram efetuados a partir de dois conjuntos de eletrodos. O primeiro deles, o testemunho, foi mantido em ambiente hermético e ao abrigo da luz. O segundo, manteve-se em uma cuba de vidro, ordinário, semi-aberta. Em ambos os casos a umidade do meio foi mantida elevada para assegurar que o polímero não secasse e alterasse suas propriedades eletroquímicas.

Em intervalos de 24 horas o conjunto dos quatro eletrodos foram submetidos a varreduras de 10 a 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no intervalo de potenciais de 0,05V e 0,70V. Esse procedimento foi repetido durante 15 dias totalizando 376 horas de exposição à radiação natural/artificial.

### 3.6.2 Radiação ultravioleta

Uma vez conhecido o período estável e confiável, e também, determinada a técnica de acompanhamento das propriedades redox da polianilina em função do tempo, novos eletrodos foram compostos e submetidos à ação de radiações ionizantes ultravioleta, dos tipos UV-A, UV-B e UV-C.

Para os eletrodos combinados de carbono grafite/polianilina foi utilizada uma lâmpada de ultravioleta comercial de baixa intensidade (tubo PHILIPS TUV G5 15 W, com maior absorção em  $\lambda=253.7\text{nm}$ ). O tempo de exposição foi de, aproximadamente, 217 horas e a distância entre o filme polimérico e a lâmpada de ultravioleta foi de 5 cm. A fonte de radiação, assim como os eletrodos, foram mantidos no interior de um recipiente escuro e arejado, no qual foi insuflado ar saturado com vapor d'água, a temperatura ambiente, 20°C.

Após serem expostos à radiação ultravioleta, os eletrodos de carbono grafite retornaram ao sistema eletroquímico, e da mesma forma que foi feito para o experimento com radiação natural/artificial, foram analisadas as correntes do primeiro pico anódico. Posteriormente os eletrodos voltaram a serem irradiados e novamente retornaram para análise eletroquímica. Esses processos repetiram-se ciclicamente até que a atividade eletroquímica do polímero fosse bastante reduzida.

### 3.6.3 Raio X

Após a síntese do polímero sobre os eletrodos de carbono grafite, estes foram submetidos a um feixe de raios X produzido por um gerador modelo 1622 para radiografia industrial com alimentação monofásica do fabricante Holger Andreasen. Os eletrodos foram posicionados numa distância de 30 cm do foco do tubo de raios X e irradiados durante 60 minutos, com a fonte ajustada de 50 kV e 3 mA. Sendo que a cada 10 minutos de irradiação, o feixe de raios X era bloqueado e os eletrodos submetidos às medidas eletroquímicas. Todo sistema foi envolvido por placas de chumbo moldadas de forma tal que nenhuma possibilidade de vazamento de radiação fosse verificado, porém, essa blindagem permite suficiente troca de calor, de tal forma que as amostras não foram aquecidas.

Um segundo experimento envolvendo raio-X foi realizado. Nesse experimento, o filme polimérico foi sintetizado até 10 ciclos e submetido a 30 minutos de irradiação com a fonte de raios-X ajustada para 50 kV e 1 mA. O eletrodo foi posicionado a uma distância de 10 cm do foco do tubo de raios-X e se manteve imerso dentro da cela eletroquímica para que as medidas eletroquímicas fossem realizadas simultaneamente ao período de irradiação dos eletrodos.

### 3.7 Massa Polimérica Fotodesativada

Tendo em vista que a área envolvida pelas curvas voltamétricas corresponde à carga eletroativa do material polimérico, foi possível determinar a quantidade de polímero que perdeu atividade redox após períodos de exposição a radiações ionizantes. Para tanto, fez-se necessário integrar as áreas das curvas voltamétricas, antes e depois das irradiações, calculando, em seguida, a diferença entre ambas. Posteriormente foi aplicada da lei de Faraday que permitiu conhecer a massa correspondente.

A estimativa de dose pôde então ser concluída, tendo como princípios a potência da lâmpada UV, a distância que separa a fonte de radiação da massa afetada, o valor dessa massa e o tempo de exposição.

No presente trabalho, esses parâmetros foram medidos e calculados diretamente, exceto a potência da lâmpada, fornecida pelo fabricante, e aparecem na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados para realização do cálculo da dose de radiação absorvida pelo polímero.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Potencia da lâmpada	15 W
Distância entre a fonte e o material	10 cm
Massa desativada	$132,86 \cdot 10^9$ kg
Tempo de exposição	217 h

### 3.8 Microscopia Óptica

Para uma melhor visualização dos efeitos da radiação sobre a superfície do filme polimérico alguns eletrodos, que sofreram exposição à radiação natural/artificial, ultravioleta e raio-X, foram analisados por microscopia óptica. Um filme recém depositado, sem contato com a radiação, também foi submetido à mesma análise, servindo como padrão primário. O equipamento óptico utilizado consiste em um microscópio Carl Zeiss Jena, JENAVERT, MHP 160 NS. 860518 acoplado a uma Câmera Fotográfica BCA, Electronic, 32mm e a um computador AMD K6-III, 500 MHZ, 256MB/RAM, 10 GB HD.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Características do Processo de Crescimento

Os experimentos realizados nessa etapa buscaram identificar as características eletroquímicas do filme polimérico depositado, pela técnica de voltametria cíclica, sobre o eletrodo de carbono grafite, através de parâmetros comparativos sobre a cinética de crescimento e propriedades redox do polímero em estado estacionário. Constatando desta forma as propriedades desse material como substrato eletródico para composição de uma matriz opticamente sensível.

Como pode ser verificado na literatura (GENIES e TSINTAVIS, 1986; MOTHEO *et al*, 1998; PRASAD e MUNICHANDRAIAH, 2001), a platina vem sendo estudada e empregada como substrato, em sínteses eletroquímicas da polianilina, a algum tempo devido suas propriedades elétricas, típica dos materiais metálicos que possuem arranjos estruturais com ligações favoráveis ao transito eletrônico. Devido ao amplo conhecimento das características dos filmes de polianilina depositados sobre a platina, esta foi submetida às mesmas condições experimentais que o eletrodo de grafite para que posteriormente os resultados dos processos de crescimento de ambos fossem comparados.

A Figura 4.1 apresenta os voltamogramas cíclicos de crescimento da polianilina sobre os substratos de platina e grafite. O primeiro ciclo de varredura ocorreu num intervalo de potencial bem elevado (0,05 V a 1,40 V) fazendo com que um grande número de monômeros se oxidassem e ficassem adsorvidos na superfície do eletrodo. Nesse estágio ocorreu a formação dos núcleos ativos que deram origem ao polímero. Após o primeiro ciclo, em potenciais menos oxidativos (0,05 V a 1,0 V), o monômero passou a se depositar sobre o polímero já formado, constituindo novas camadas sobre o eletrodo. A oxidação da anilina sobre o polímero e seu conseqüente crescimento só é verificada quando se atinge um potencial próximo de 0,90V. Caso o limite anódico do potencial se mantenha ao redor de 0,80 V, não se verifica variação de carga mensurável, mesmo após vários ciclos.

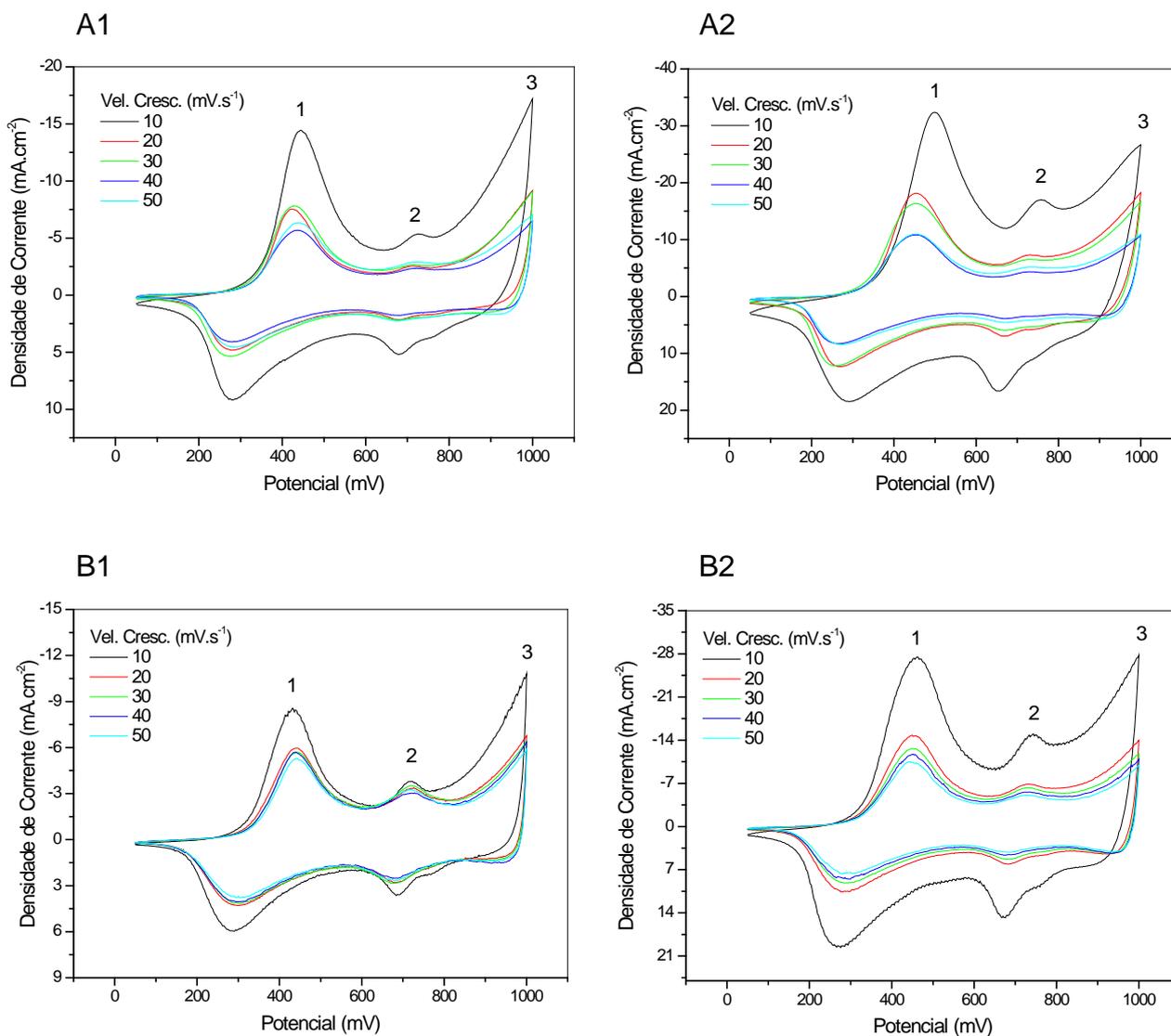


Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos característicos de crescimento da polianilina sobre substrato de platina (A1 - para crescimento até 20 ciclos e A2 - para 40 ciclos) e substrato de grafite (B1 – para crescimento até 20 ciclos e B2 – para 40 ciclos). As velocidades de crescimento variaram de 10 a 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado, os perfis voltamétricos são bastante semelhantes e encontram-se em concordância com aqueles presentes na literatura (MASCARO *et al.*, 2004). Assim como na platina, pode-se verificar que no carbono grafite, os picos característicos da polianilina se mostraram bem definidos, caracterizando a formação de um filme com boas propriedades redox.

O primeiro pico anódico (1) do voltamograma representa a formação do mono-cátion e o terceiro pico (3) está associado à formação das espécies di-

cátion radical. Acredita-se que as espécies di-cátion radical removam elétrons da anilina, ficando na forma de mono-cátion e originando o radical cátion da anilina (anilíneo) nas vizinhanças do eletrodo. Na seqüência, o radical cátion adiciona-se à superfície do eletrodo e o produto formado é reduzido e reoxidado durante a próxima varredura anódica. O pico de menor intensidade (2) formado entre o primeiro e o terceiro pico, está relacionado com a formação de subprodutos, benzoquinona e hidroquinona, que aparecem em potenciais por volta de 0,73 V.

Os eletrodos desempenham papel de catalisadores da reação de oxidação e crescimento do polímero, ou seja, são responsáveis pela velocidade com que o monômero, presente na solução eletrolítica, seja atraído e perca um elétron, formando íons anilíneo, responsáveis pelo aumento da massa polimérica. Os sítios ativos para transferência de elétrons presentes na platina requerem menor energia do que aqueles presentes em outros materiais, particularmente o carbono grafite. Esse último, quando puro, manifesta comportamento anisotrópico com relação à condução eletrônica, sendo, portanto limitada estericamente sua capacidade de transporte eletrônico.

De acordo com outras discussões verificadas na literatura (PASHCHUK *et al.*, 2005), a carga anódica de oxidação, assim como a carga catódica de redução do polímero são proporcionais à quantidade de filme formado (espessura do filme), sendo, portanto, bastante úteis para o acompanhamento do mecanismo e da eficiência da polimerização. Devido a este fato e com a finalidade de quantificar a velocidade de crescimento, ciclo após ciclo, foi estabelecida uma relação entre as cargas anódicas e os ciclos de crescimento. Dessa forma, a cada década de ciclos as áreas anódicas dos voltamogramas foram integradas, originando os gráficos que aparecem na Figura 4.2.

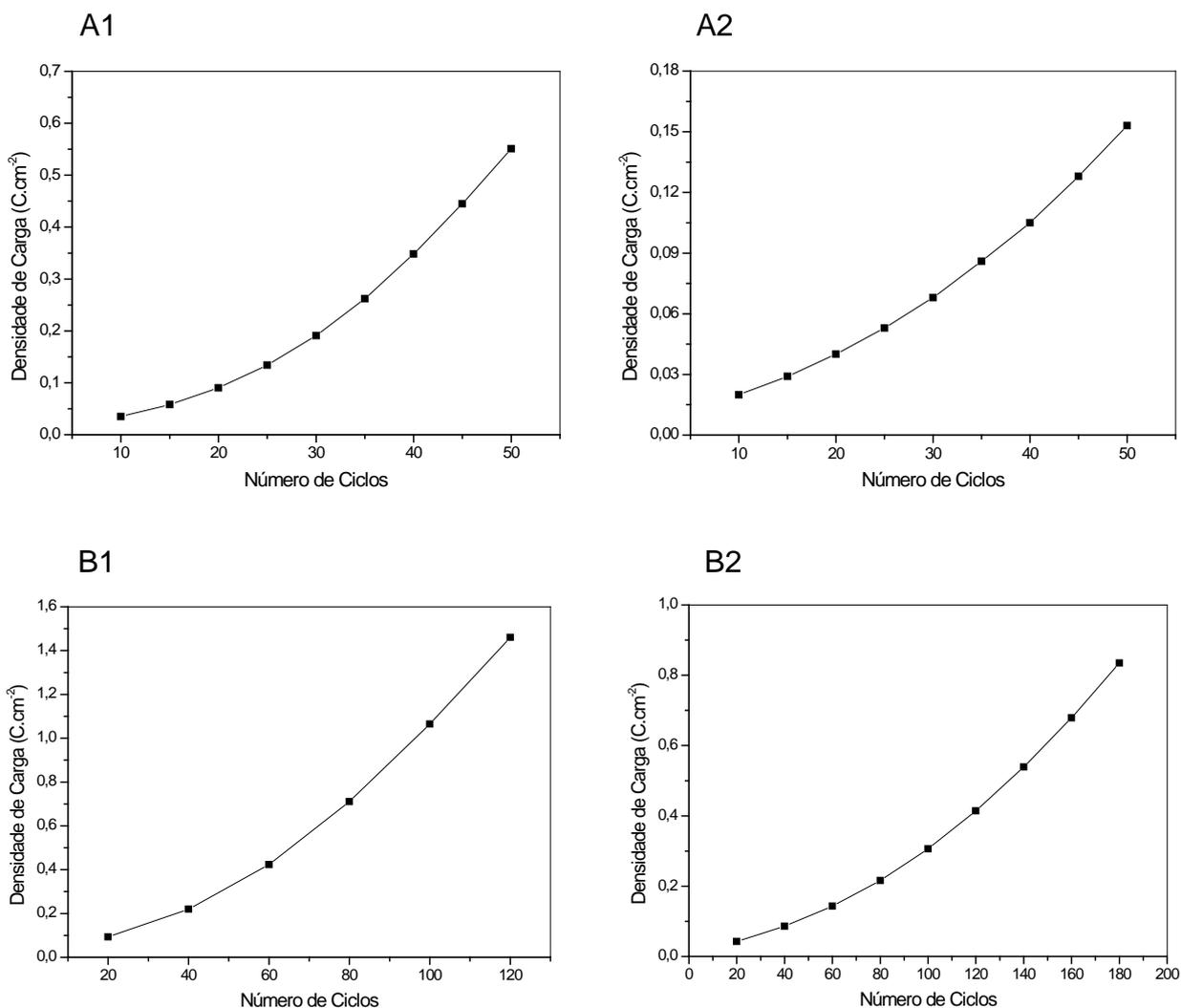


Figura 4.2 – Densidade de carga acumulada ao longo dos diversos estágios de crescimento em função do número de ciclos. Crescimento sobre platina em velocidades de 20 e 40 mV/s (A1 e A2) , crescimento sobre grafite em velocidades de 20 e 40 mV.s<sup>-1</sup> (B1 e B2).

O estudo das curvas de incorporação da carga em função do número de ciclos demonstrou que para um mesmo eletrólito suporte, o substrato mais nobre (Pt) proporciona uma reação com melhor aproveitamento coulombiano. Mantendo a esperada coerência com os voltamogramas apresentados na Figura 4.1, onde foi constatado que a platina mantém atividade eletrocatalítica superior a do carbono grafite.

As medidas das cargas anódicas de crescimento do polímero foram processadas assumindo que o crescimento foi homogêneo, o que resultou numa

curva de crescimento parabólico. Na Tabela 4.1 encontram-se as equações modeladas para cada curva de crescimento, acompanhadas de seus respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 4.1 – Relação de equações e coeficientes de correlação para as curvas de carga versus número de ciclos.

Experimento	Equação	Coeficiente de Correlação
Platina (20mV/s)	$Q = 0,03443 + (-0,00236).NC + 2,54242.10^{-4}.NC^2$	0,99994
Platina (40mV/s)	$Q = 0,01023 + 5,5342.10^{-4}.NC + 4,58874.10^{-5}.NC^2$	0,99993
Grafite (20mV/s)	$Q = 0,0202 + 0,00165.NC + 8,67857.10^{-5}.NC^2$	0,99975
Grafite (40mV/s)	$Q = 0,01943 + 8,06266.10^{-4}.NC + 2,07062.10^{-5}.NC^2$	0,99999

## 4.2 Medidas de Capacitância

As correntes observadas em potenciais acima de 0,55 V na maioria dos casos devem apresentar naturezas predominantemente capacitivas, correspondentes ao carregamento da interface polímero/solução. No presente caso, a capacitância encontra-se associada aos sítios disponíveis para acoplamento dos íons em solução. Dessa forma, esse parâmetro reflete com fidelidade a capacidade de armazenamento de carga que o polímero possui ao longo de seu volume.

A polianilina manifesta uma certa vantagem com relação a medidas capacitivas, pois em muitos casos, ocorre uma grande dificuldade em se identificar às contribuições capacitivas e/ou faradaicas que compõem a carga total do polímero, entretanto, para a polianilina esse fenômeno não é observado, uma vez que esta apresenta um voltamograma bem definido quando submetida a voltametrias cíclicas entre os potenciais de 0,05 V e 0,80 V, proporcionando a distinção bem clara entre os processos faradâicos e capacitivos.

Afim de estabelecer uma relação entre as propriedades eletroquímicas durante o crescimento da polianilina nos dois substratos, promoveu-se um novo conjunto de experimentos onde a cada década de ciclos de crescimento o polímero formado foi submetido a repetidos ciclos entre os potenciais de 0,05 V e 0,80 V, faixa na qual a polianilina não cresce e suas propriedades redox se mantêm inalteradas.

Nesses voltamogramas é possível identificar, claramente os processos faradáticos e capacitivos, como mostra a Figura 4.3.

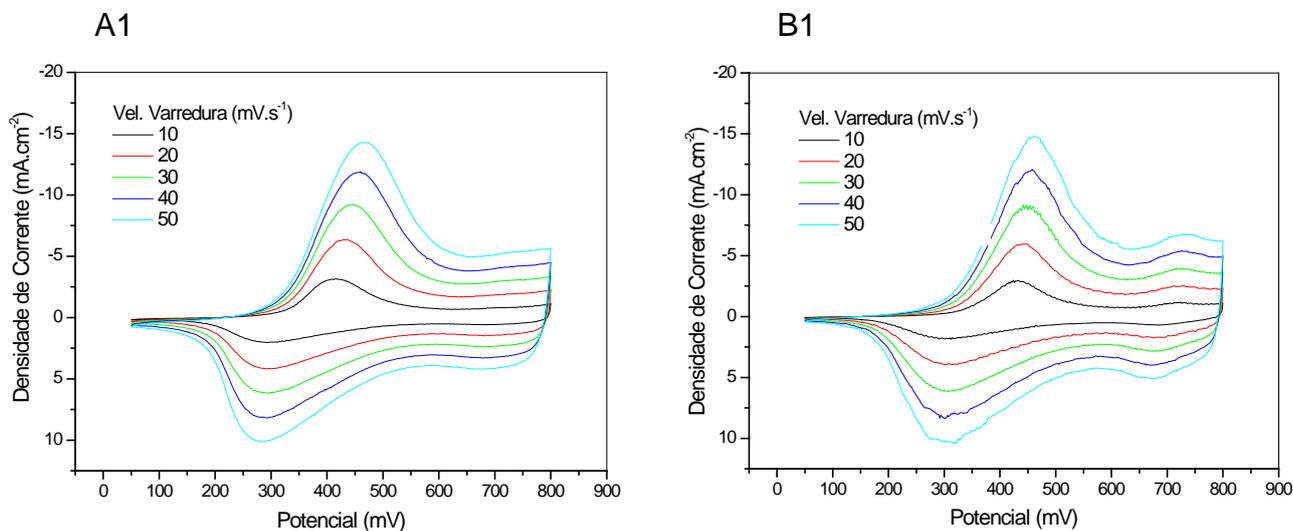
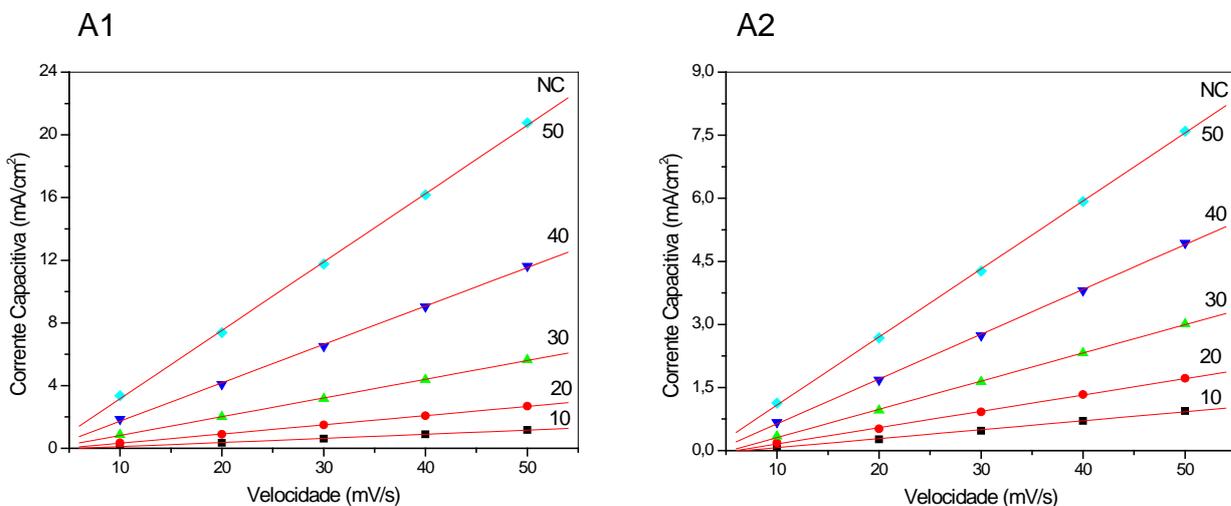


Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos da polianilina depositada sobre platina (A1) e grafite (B1) no estágio correspondente a 40 ciclos para as velocidades de varredura de 10, 20, 30, 40 e 50  $\text{mV.s}^{-1}$  no intervalo de potenciais de 50 a 800 mV.

Assim, visando conhecer o comportamento da capacitância associada ao volume de polímero sintetizado, foram analisadas as correntes capacitivas referentes aos diversos estágios de crescimento em diferentes velocidades de varredura para os substratos de platina e carbono grafite como mostra a Figura 4.4.



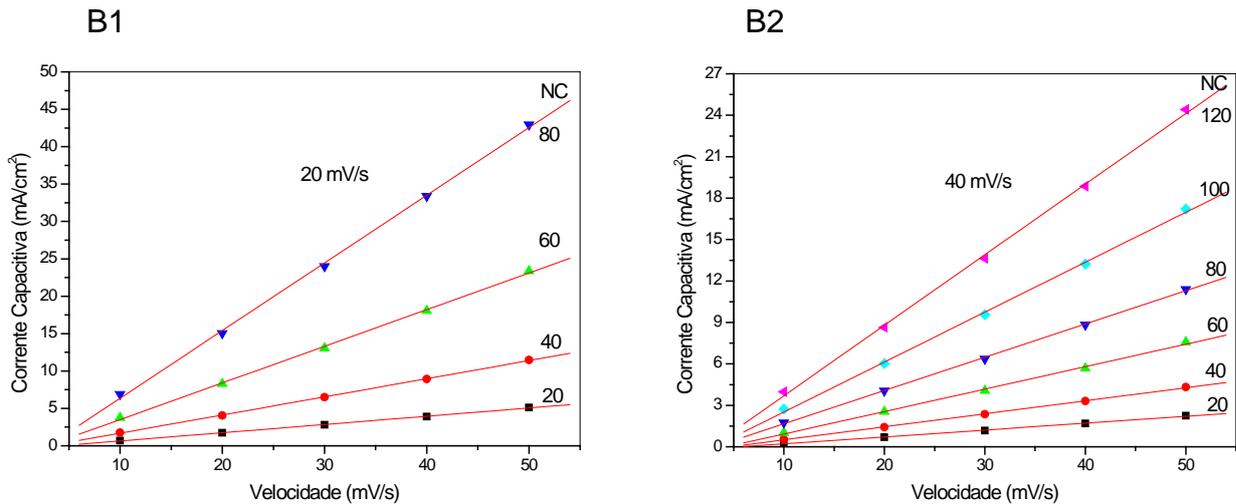


Figura 4.4 – Densidades de correntes capacitivas relativas às diferentes velocidades de varredura para a polianilina eletrodepositada sobre platina crescida a velocidade de 20 mV.s<sup>-1</sup> (A1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (A2) e carbono grafite crescido a 20 mV.s<sup>-1</sup> (B1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (B2) respectivamente, no intervalo de potenciais entre 0,05 V e 0,80 V. Os estágios de crescimento estão indicados em termos de número de ciclos (NC).

Os perfis dos gráficos relacionando as correntes capacitivas em diferentes velocidades de varredura concordam com os estudos realizados por KO *et al.* (2004) que relaciona as correntes capacitivas obtidas a uma região de dupla camada.

Os conhecimentos fundamentais de eletricidade mostram que a relação entre a carga acumulada entre duas placas paralelas e o potencial elétrico a elas aplicado, corresponde a capacitância do sistema, sendo esse um exemplo clássico de capacitor de placas paralelas.

Ao analisar os gráficos da Figura 4.4 observa-se que os coeficientes angulares visualizados naquelas curvas correspondem às capacitâncias do polímero nos respectivos estágios de crescimento.

$$\text{tg}\alpha = \frac{i_c}{A} \times \frac{t}{E} = \frac{Q}{A \times t} \times \frac{t}{E}$$

Logo:

$$\text{tg}\alpha = C = \frac{Q}{E} \times \frac{1}{A}$$

Onde  $i_c$  representa a corrente capacitiva medida a 750 mV, A a área do eletrodo, E o potencial, t o tempo (velocidade de varredura), Q a carga acumulada e C a capacitância.

A Figura 4.5 mostra graficamente as capacitâncias obtidas a partir das correntes capacitivas. Essas capacitâncias encontram-se relacionadas às cargas acumuladas pelo polímero ao longo dos ciclos de crescimento.

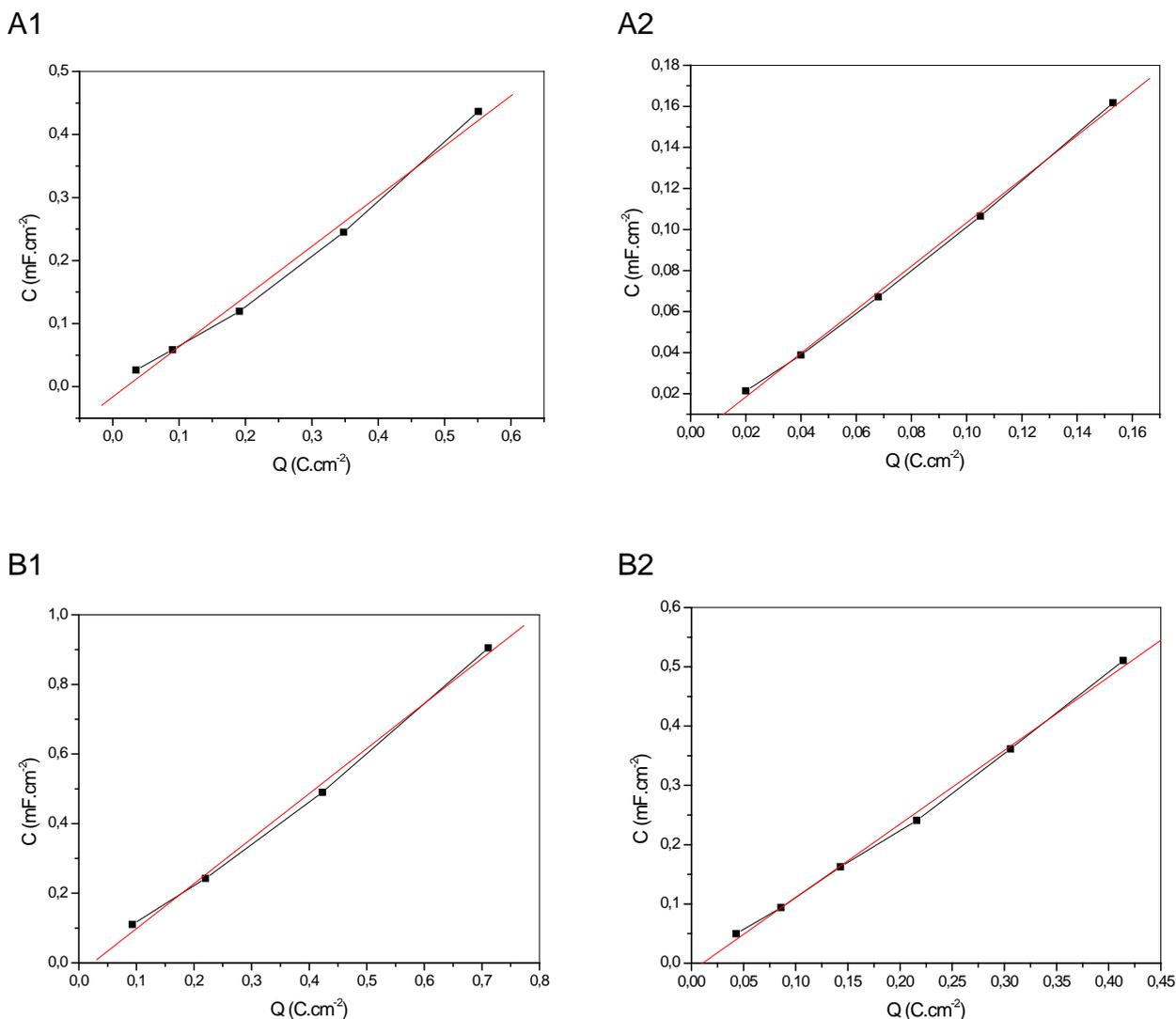


Figura 4.5 – Curvas de capacitância aparente como função da carga anódica acumulada, para polianilina sintetizada em meio sulfúrico, sobre platina : 20 mV.s<sup>-1</sup> (A1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (A2) e sobre carbono grafite : 20 mV.s<sup>-1</sup> (B1) e 40 mV.s<sup>-1</sup> (B2), no intervalo de potenciais entre 0,05 V e 0,80 V.

O ajuste numérico efetuado por meio de modelos permitiu chegar às equações características para cada um dos experimentos. Na tabela 4.2 são apresentadas as equações seguidas dos respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 4.2 – Coeficientes de correlação e equações obtidos das curvas de capacitância em função do número de ciclos.

Experimento	Equação	Coeficiente de Correlação
Platina (20mV/s)	$C = -0,01622 + 0,79575 \times Q$	0,99579
Platina (40mV/s)	$C = -0,00278 + 1,06083 \times Q$	0,99907
Grafite (20mV/s)	$C = -0,03088 + 1,29313 \times Q$	0,99794
Grafite (40mV/s)	$C = -0,01312 + 1,23995 \times Q$	0,99862

Ao comparar as taxas de crescimento da capacitância aqui analisadas com as cargas integradas a partir dos voltamogramas de acompanhamento da polimerização, verifica-se que ambas variam proporcionalmente, dentro de uma linearidade muito regular, como pode ser constatado pelos coeficientes de correlação associados a cada uma das equações. Resultados semelhantes, com ajustes lineares mais refinados foram obtidos por Cruz (1995), em trabalhos envolvendo filmes muito mais finos do que o presente estudo. Dessa forma os pequenos desvios observados na Tabela 4.2 devem ser atribuídos a larga espessura dos filmes em questão.

Esses resultados, ou seja, as largas capacitâncias observadas para a polianilina, sobre platina ou carbono grafite, constituem uma clara evidência do elevado número de poros contendo sítios ativos para acúmulo de carga mantidos no polímero, associados com aqueles contra-íons em solução.

### 4.3 Propriedades Eletroquímicas e Radiações

Visando quantificar o decaimento da resposta voltamétrica da polianilina em função de sua exposição à radiação natural/artificial, ultravioleta e raios-X, foram montados três conjuntos de eletrodos, conforme apresentados no Capítulo 3, que foram sistematicamente submetidos à incidência das referidas radiações. Um quarto

conjunto de eletrodos foi mantido ao abrigo da luz, afim de possibilitar um controle de normalização.

### 4.3.1 Radiação natural e artificial

O primeiro experimento, com exposição do filme polimérico a radiação luminosa natural indireta e artificial direta, foi promovido com o intuito de se obter parâmetros sobre o período de estabilidade das propriedades redox da polianilina eletrodepositada sobre eletrodos de carbono grafite para posteriormente, com a realização dos outros experimentos com radiações ionizantes, obter resultados fiéis referentes a medida do decaimento da atividade eletroquímica devido aos efeitos das radiação ionizante incidente sobre o polímero.

Dessa forma, os eletrodos confeccionados para esta primeira análise sofreram iluminamento médio, nos períodos diurno e noturno, entre 380 e 420 lux, e permaneceram expostos a essa radiação não ionizante até o período de 371 horas. A Figura 4.6 apresenta alguns voltamogramas de acompanhamento das propriedades redox da polianilina submetida à radiação natural e artificial.

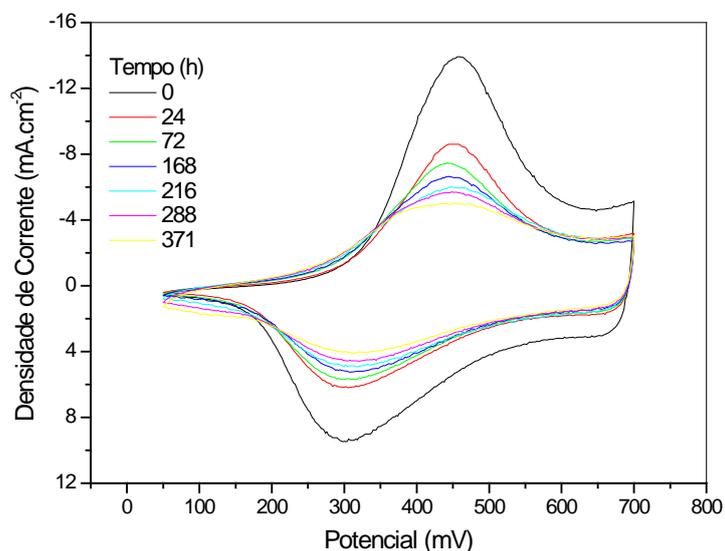


Figura 4.6 – Voltamograma de acompanhamento do decaimento das propriedades redox da polianilina em função do tempo de exposição a radiação não ionizante.

Para uma melhor visualização dos resultados, as Figuras 4.7 e 4.8 apresentam o comportamento das correntes referentes ao primeiro pico anódico e

das cargas dos voltamogramas de monitoramento, em função do tempo, para os eletrodos expostos à radiação não ionizante e também para aqueles que permaneceram isolados.

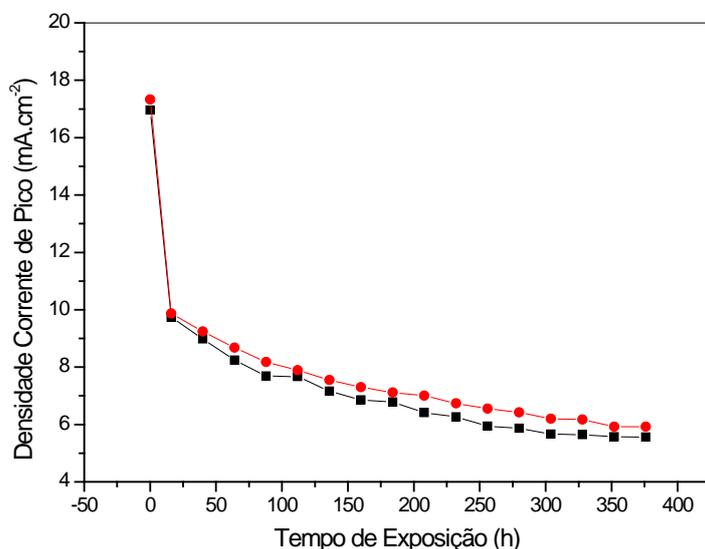


Figura 4.7 – Gráfico de decaimento das correntes de pico anódico em função do tempo de exposição. A curva (-●-) representa os eletrodos que não sofreram exposição e a curva (-■-), os eletrodos submetidos a radiação natural e artificial.

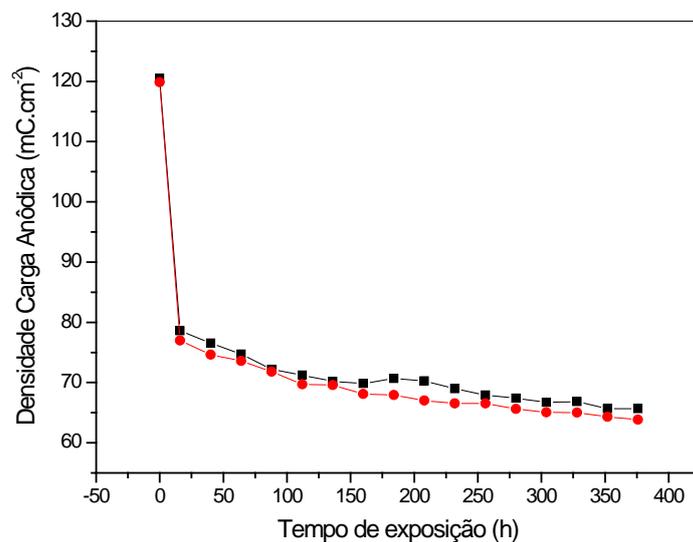


Figura 4.8 – Gráfico do decaimento da carga voltamétrica da polianilina em função do tempo. A curva (-●-) representa os eletrodos que não sofreram exposição e a curva (-■-) representa os eletrodos submetidos a radiação natural e artificial.

Pode-se verificar, através da análise dos perfis dos gráficos das Figuras 4.7 e 4.8, que nas primeiras 20 horas de exposição e não exposição, o material polimérico sofreu uma considerável perda de sua atividade eletroquímica. Após esse período, notou-se uma lenta e progressiva queda da corrente e da carga até que estas passaram a se manter constantes.

A partir desses resultados, conclui-se que as radiações não ionizantes, luz natural e artificial, não são responsáveis por alterações significativas nas propriedades redox da polianilina, uma vez que, os gráficos para o decaimento da corrente em função do tempo para os eletrodos isolados se mostraram praticamente iguais ao gráfico para eletrodos que sofreram exposição.

Acredita-se que a polianilina, independente de estar ou não submetida a uma fonte de radiação não ionizante, possui um período de estabilização de suas propriedades eletroquímicas, logo após a sua síntese.

#### 4.3.2 Radiação ultravioleta

O conjunto de eletrodos que foi exposto à radiação ultravioleta mostrou maior decaimento de suas propriedades eletroquímicas, como pode ser visto na Figura 4.9.

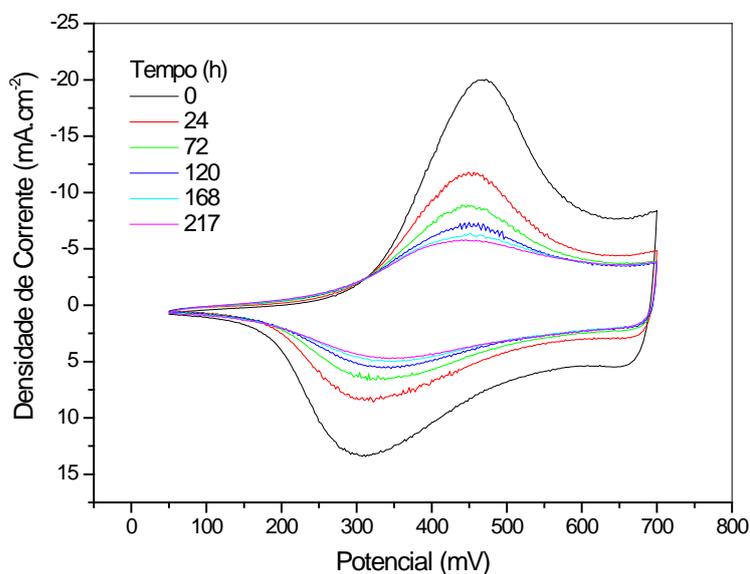


Figura 4.9 – Voltamograma de decaimento da corrente anódica, devido a exposição dos eletrodos à radiação ultravioleta, em função do tempo.

Essa observação aparece com maior destaque quando são analisados os gráficos que envolvem as correntes de pico ou carga voltamétrica anódica em função do tempo para os diferentes tipos de radiações a que os eletrodos foram expostos, como mostram as Figuras 4.10 e 4.11.

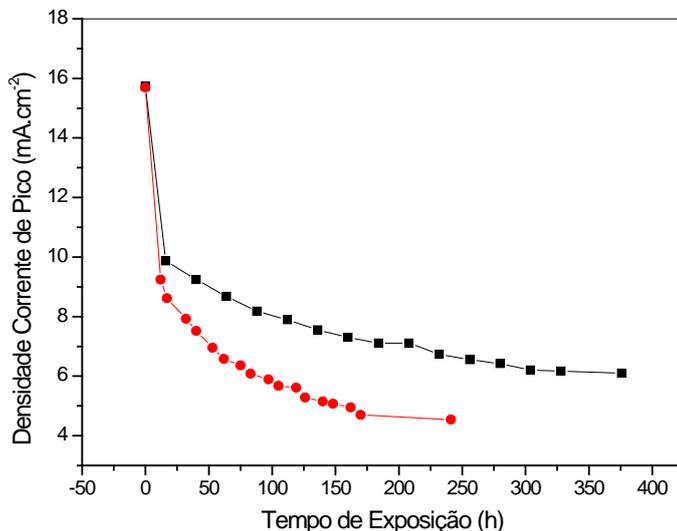


Figura 4.10 – Gráfico comparativo do decaimento da corrente de pico anódico, em função do tempo, para eletrodos submetidos a exposição de radiação natural/artificial (---) e eletrodos expostos a radiação ultravioleta (-●-).

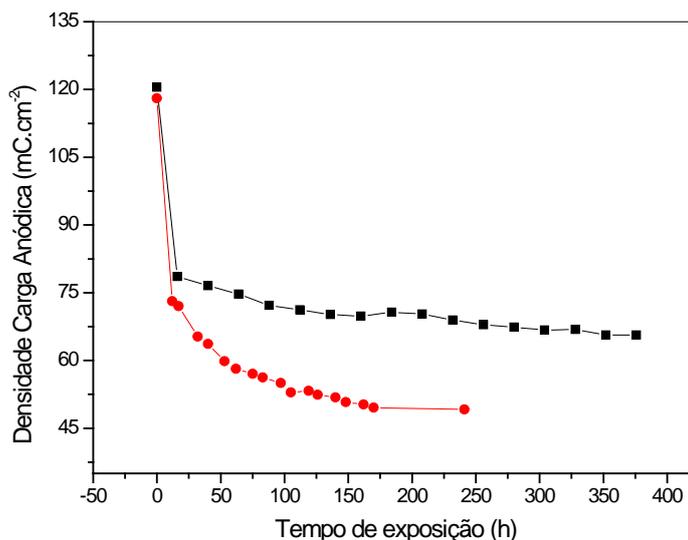


Figura 4.11 - Gráfico comparativo do decaimento da carga anódica, em função do tempo, para eletrodos submetidos a exposição de radiação natural/artificial (---) e eletrodos expostos a radiação ultravioleta (-●-).

Uma possível forma de quantificar as diferenças anteriormente verificadas encontra suporte na aplicação da Lei de Faraday, tendo em vista a massa eletroativa de polímero fotodesativada. Dessa forma foram calculadas as massas naturalmente desativadas, ou seja, dos eletrodos que permaneceram isolados e daqueles que sofreram influência prolongada de radiação ultravioleta. A diferença entre as duas interpretou-se como sendo a massa cujas propriedades eletroquímicas foram desativadas por fótons.

Os cálculos resultaram em quantidades próximas de  $2,49 \cdot 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  de polianilina sem atividade eletroquímica pela ação de  $1,4 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  de radiação incidente sobre o material. Finalmente, chega-se a uma aproximação da dose aplicada sobre o material igual a  $5,57 \cdot 10^7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Esse valor de dose é concordante com outros valores encontrados na literatura. Especialmente quando comparada com aquelas aplicadas sobre poliestireno que, apesar de não ser um polímero condutor, guarda semelhanças com a polianilina. Nesse caso, observa-se que doses na ordem de  $10^3 \text{ kGy}$  praticamente não afetam o polímero e doses próximas de  $10^4 \text{ kGy}$  causam poucos danos apreciáveis (IVANOV, 1992).

### 4.3.3 Raios - X

Os experimentos realizados com raios-X buscaram quantificar as alterações provocadas por esta radiação sobre as propriedades redox da polianilina. Dessa forma, dois conjuntos de eletrodos foram preparados para exposição especificamente com raios-X. No primeiro deles, os eletrodos foram irradiados e depois tiveram seus perfis voltamétricos levantados no intervalo de 0,05 V a 0,7 V, afim de avaliar a resposta redox da polianilina após cada seção de irradiação. Algumas dessas curvas voltamétricas aparecem na Figura 4.12.

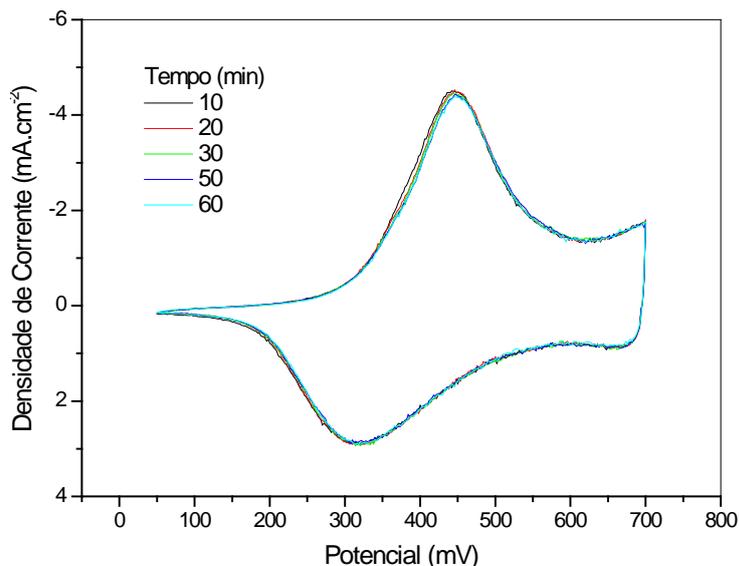


Figura 4.12 – Voltamograma de decaimento da corrente anódica devido à exposição dos eletrodos à radiação X em função do tempo.

A Figura 4.12 indica claramente que as propriedades redox da polianilina, no intervalo analisado, variam muito pouco quando o material é afetado por radiação X. De forma imediata, esse resultado pode parecer ir de encontro com as teorias que regem as interações da radiação ionizante com a matéria, porém, deve-se considerar que o feixe de raios X é gerado por uma fonte difusa, ou seja, não colimada e também não aferida, cuja a energia deve ser muito superior àquela necessária para promover interações que possam afetar as ligações principais desse material. Isso concorda com o fato da polianilina apresentar altas frações volumétricas de água e coincidente com elevada porosidade demonstrada pelos ensaios de capacitância, sendo assim praticamente transparente a radiação com essa energia, quando se trata de propriedades redox.

O segundo conjunto de eletrodos também foi submetido ao mesmo feixe de raios-X, porém nesse caso, os voltamogramas foram registrados “in situ”. Esse experimento teve como objetivo a investigação de prováveis alterações reversíveis que pudessem acontecer nas propriedades redox, durante a irradiação. Os resultados desses últimos experimentos mostraram completa falta de sensibilidade redox da polianilina frente à radiação X aplicada, não sendo por tanto conclusivo. Isso se deve, muito provavelmente, pelas mesmas razões expostas no experimento anteriormente discutido.

#### 4.4 Microscopia Óptica

Os conjuntos de eletrodos utilizados nas quatro condições de ensaio do presente trabalho, ou sejam: a) mantidos ao abrigo da luz; b) iluminados sob condições naturais; c) submetidos com iluminação de lâmpada de UV e finalmente d) submetido à fonte de raios-X industrial, foram posteriormente analisados por microscopia óptica com o objetivo de verificar as alterações, causadas por estas radiações, sobre a superfície polimérica dos eletrodos. As respectivas microscopias, para cada caso, se encontram ilustradas na Figura 4.13.

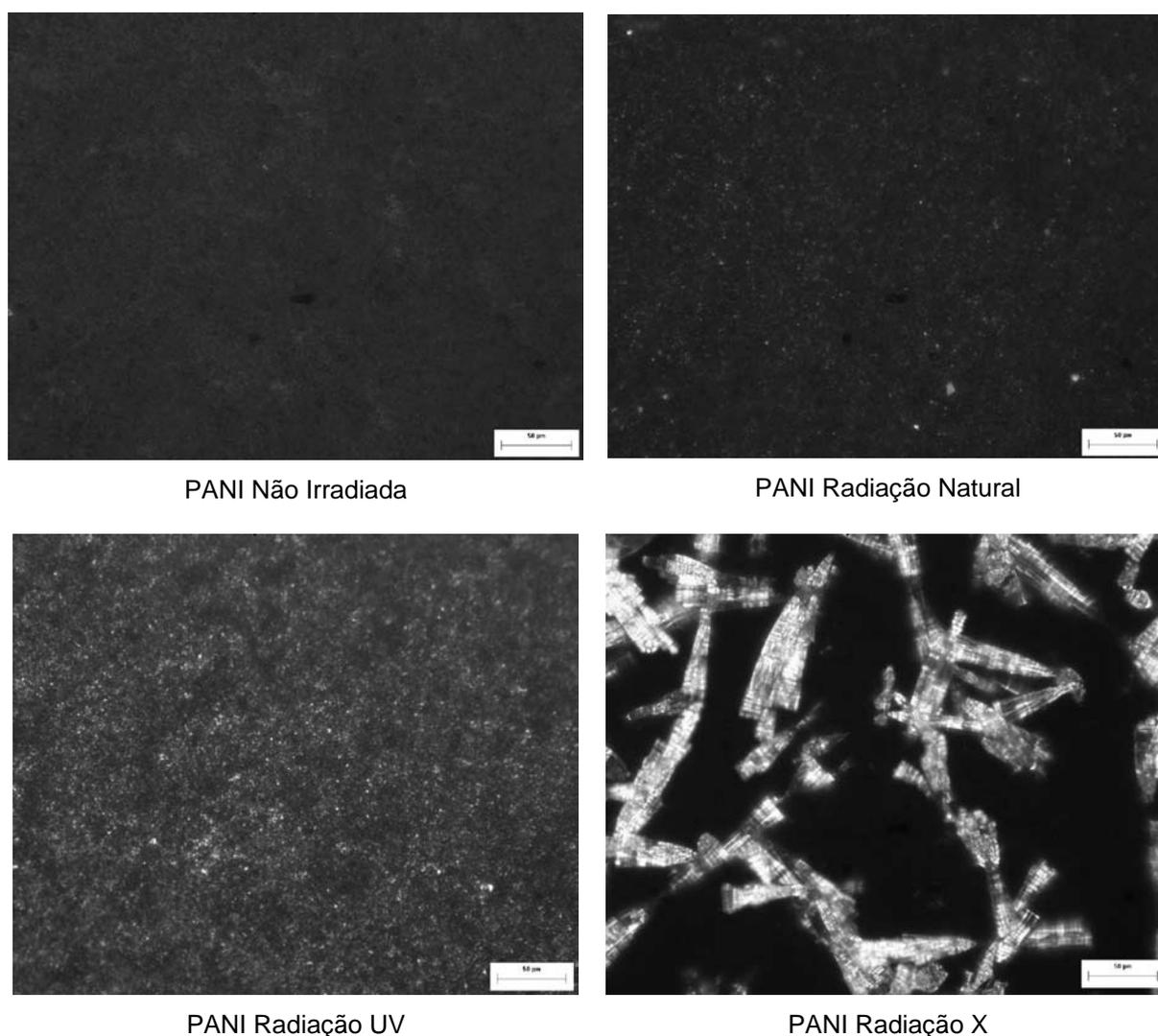


Figura 4.13 – Imagens de microscopia óptica dos filmes poliméricos expostos as diferentes radiações (natural/artificial, ultravioleta e raio-X) e também do filme que não sofreu exposição de radiação. Escala 50 µm.

As imagens contidas na Figura 4.13 mostram uma evolução crescente de formações cristalinas nas superfícies dos eletrodos, seqüência essa que combina com a também crescente energia que afetou cada um dos conjuntos de eletrodos.

Segundo IVANOV (1992) as radiações ionizantes em geral podem promover a reticulação de polímeros convencionais dos tipos parafínicos e vinílicos.

Embora as imagens não propiciem acuidade suficiente para definir com clareza a intensidade com que o fenômeno ocorre para cada um dos casos, é notório que para menores comprimentos de onda a indução da reticulação é mais efetiva, pelo menos ao que pode ser observado nas frações superficiais do polímero. Adicionalmente, deve-se considerar que a radiação natural não se encontra puramente distribuída dentro do espectro visível, sendo acompanhada de pequenas frações com comprimentos de onda abaixo de 400 nm e também acima de 700 nm.

#### **4.5 Modelo do Filme**

A pesquisa para interpretação modelística das curvas de decaimento da corrente de pico em função do tempo de exposição às diferentes radiações mostrou que o fenômeno ajusta-se muito bem ao equacionamento classicamente derivado para os processos químicos de segunda ordem, onde as taxas de variação das concentrações de cada espécie reagente são iguais. Dessa forma, observa-se que a corrente relativa ao primeiro pico anódico decresce proporcionalmente ao inverso do tempo de exposição, como esquematizado na Figura 4.14.

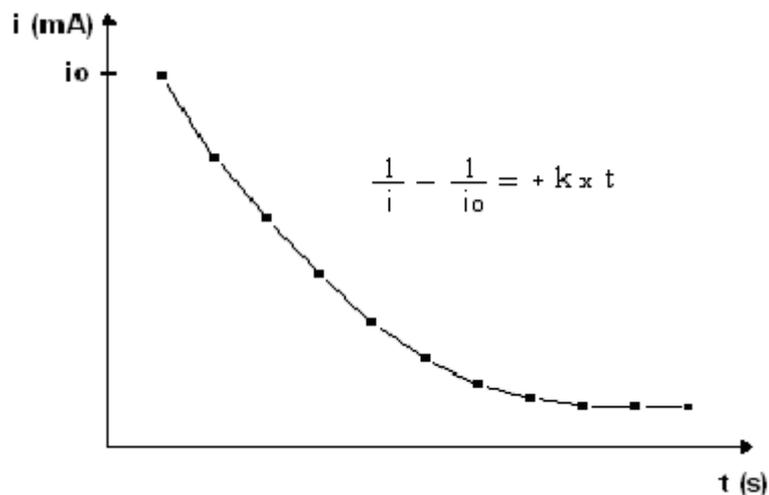


Figura 4.14 – Exemplo do decréscimo da corrente relativa ao primeiro pico anódico em função do inverso do tempo de exposição. O fenômeno segue uma cinética de segunda ordem.

Onde  $i$  representa a corrente em qualquer tempo  $t$ ,  $i_0$  a corrente inicial, antes de o filme polimérico ser submetido à exposição da radiação e  $k$  a constante específica do decaimento.

Os estudos de absorção de luz pela matéria, freqüentemente presentes na literatura mostram que esse fenômeno segue a lei de Lambert-Beer. Lei essa que pode ser associada a um processo químico elementar de primeira ordem, onde a concentração do reagente decai de forma exponencial em relação ao tempo. No caso da absorção de luz, verifica-se que a intensidade luminosa emergente decresce exponencialmente em função das propriedades específicas do corpo absorvedor, como esquematizado na Figura 4.15.

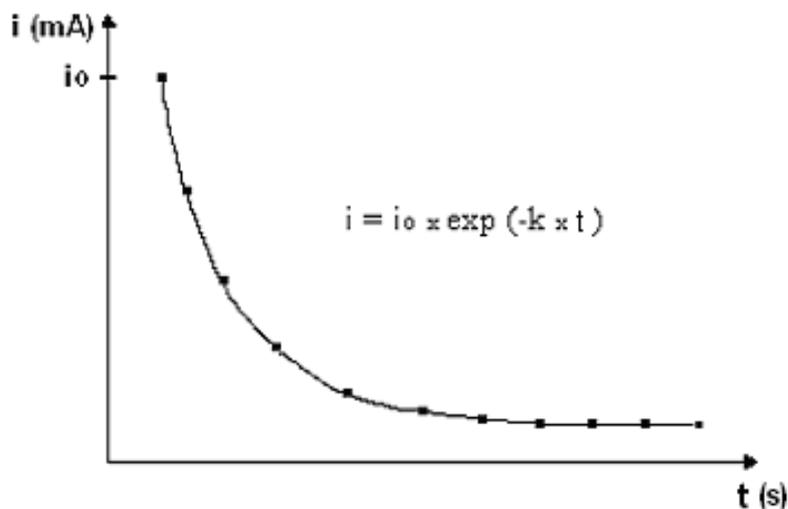


Figura 4.15 – Exemplo do decréscimo da corrente relativa ao primeiro pico anódico em função do tempo de exposição. Nesse caso o fenômeno segue uma cinética de primeira ordem.

Outros estudos envolvendo interações das radiações ionizantes com a matéria demonstraram que estas também mantêm uma relação exponencial semelhante àquela de primeira ordem, entre as doses de radiações absorvidas e espessura ou densidade do material irradiado, seguindo o mesmo perfil da Figura 4.15.

Uma possível explicação para o comportamento aparentemente anômalo observado na absorção da luz ultravioleta pelas amostras de polianilina encontra suporte no modelo proposto por CRUZ e TICIANELLI (1997) para filmes de polianilina sintetizados sobre platina.

Através do acompanhamento da eletropolimerização da anilina sobre platina usando a técnica de elipsometria, “in situ”, é possível determinar a espessura, o índice de refração, o coeficiente de extinção e as constantes dielétricas do material polimérico. Esses dados, obtidos desde a fase inicial de nucleação, passando pela coalescência dos depósitos nucleados até total cobertura do substrato, seguidos de vários estágios de espessamento do filme, podem alimentar um programa computacional que reproduz fielmente a teoria dos Meios Efetivos.

Assim, os resultados apresentados por estes pesquisadores mostraram que a morfologia da polianilina pode assemelhar-se a um “sanduíche” no qual se verifica uma camada mais densa e compacta formada logo acima da superfície do eletrodo.

Gradualmente, vai se constituindo uma nova camada de polianilina, menos densificada e contendo uma fração volumétrica aquosa muito maior do que a primeira como ilustrado na Figura 4.16.

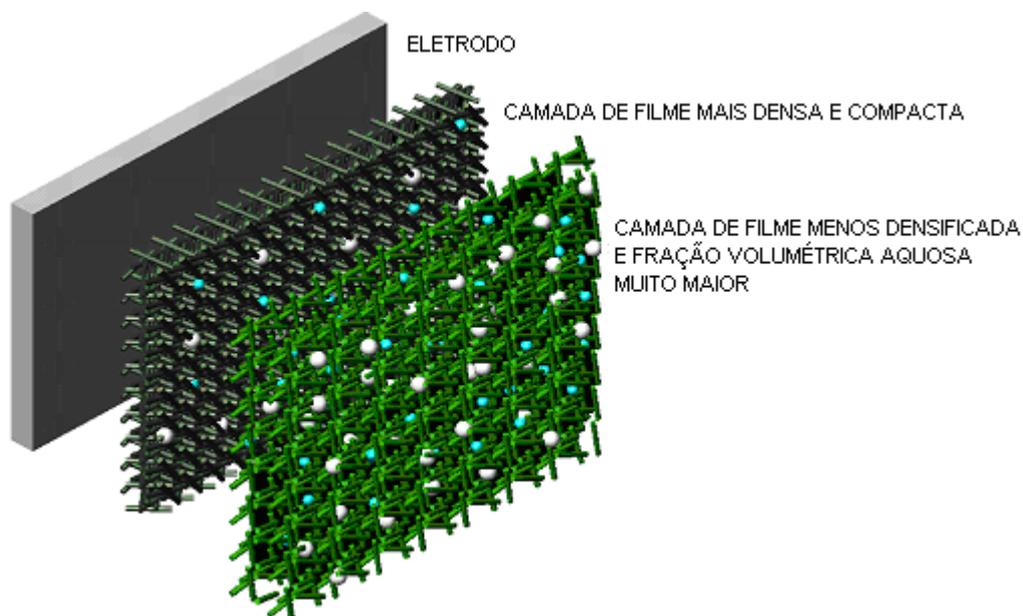


Figura 4.16 – Esquema do modelo proposto para crescimento da polianilina, partindo do substrato isolado, passando pelo crescimento do filme até o início da formação de um sistema polimérico bifásico.

Dessa forma, o efeito da radiação sobre o material deve estar dividido entre as frações volumétricas do polímero, desviando o esperado comportamento de crescimento exponencial. Adicionalmente, deve-se esperar algum grau de anisotropia provocado pelas interações iônicas do meio eletrolítico e cada uma das fases poliméricas.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 Conclusões Gerais

Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho associados a outros estudos presentes na literatura permitiram concluir que:

- o material estudado, carbono grafite, apresenta características catalíticas que favorecem o crescimento da polianilina eletroquimicamente sintetizada. Possuindo perfil voltamográfico semelhante ao apresentado pela platina, com características bem definidas.

- a polianilina sintetizada sobre platina ou carbono grafite apresenta elevada capacitância, demonstrando grande conteúdo de sítios ativos para acoplamento de íons e acúmulo de cargas, fato altamente desejado quando se pretende utilizar este sistema como uma matriz sensora.

- as radiações não ionizantes, luz natural e artificial, não são responsáveis por alterações significativas nas propriedades redox da polianilina. A polianilina, independente de estar ou não submetida a uma fonte de radiação não ionizante, possui um período de estabilização de suas propriedades eletroquímicas, logo após a sua síntese.

- os resultados com radiação X mostraram completa falta de sensibilidade redox da polianilina frente à esta radiação, não sendo por tanto conclusivo, uma vez que, a fonte geradora dos raios-x utilizada não possuía calibração, nem permitiu quantificar a dose de radiação a que o material foi exposto.

- o efeito da radiação ultravioleta sobre o material apresentou um comportamento cinético de segunda ordem, desviando o esperado comportamento de crescimento exponencial, levando a conclusão de que a morfologia da polianilina assemelha-se a um sanduíche, composto por uma camada mais densa e compacta formada sobre a superfície do eletrodo e outra camada logo acima menos densa com uma fração volumétrica aquosa muito maior.

- finalmente, o material polimérico em estudo mostrou-se sensível à radiação ultravioleta, principalmente quando observados longos períodos de exposição. Esse fato sustenta a hipótese de seu uso como constituinte de matriz de sensores ópticos,

especialmente em condições mais severas de utilização, ou seja, sob a incidência de radiações mais energéticas.

## 5.2 Propostas para Trabalhos Futuros

Como proposta de continuidade deste trabalho, pode-se citar os seguintes itens:

- realização de estudos sobre o efeito da radiação ultravioleta e raio-X em filmes ultrafinos de polianilina.
- realização dos experimentos com fontes de radiação calibradas e equipamentos normatizados.
- investigação de novos materiais para serem utilizados como substratos.
- estudo das modificações estruturais causadas na polianilina pela interação desta com a radiação.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI B.; MAJUMDAR S.: Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 699-766, 2004.
- AGBOR N. E.; PETTY M. C.; MONKMAN A. P.: Polyaniline thin films for gas sensing. **Sensors and Actuators B**, v. 28, p. 173-179, 1995.
- AGOSTINHO S. M. L.; VILLAMIL R. F. V.: O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, nº 5, p. 813-817, 2004.
- AKCELRUD L.: Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v 28, p. 875-962, 2003.
- ALBUQUERQUE C.; MATTOSO L. H. C.; FARIA R. M.; MASTERS J. G.; MACDIARMID A. G.: Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 146, p. 1-10, 2004.
- ANDRADY A. L.; HAMID S. H; HU X.; TORIKAI A.: Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology B.**, v. 46, p. 96-103, 1998.
- AOKI K.; TANO S.: Simultaneous occurrence of polymerization and decomposition of polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1491-1496, 2005.
- BARD A. J.; FAULKNER L. R.: **Electrochemical methods – Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- BIANCHI R. F.: **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 159 p. Tese (Doutorado) em Ciência e Engenharia de Materiais, Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- BOCKRIS J. O'M.; DAMJANOVIC A.; CONWAY B. E.: **Modern aspects of electrochemistry**. Butterworths, London, 5ª edição, 1969.
- BORATO C. E.; RIUL A. JR.; FERREIRA M.; OLIVEIRA O. N. JR.; MATTOSO L. H. C.: Exploiting the versatility of taste sensors based on impedance spectroscopy. **Instrumentation science and technology**, v. 32, n. 1, p. 21-30, 2004.

- BORGES C. A. M.: **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. 2001. 140 p. Dissertação (Mestrado) em Física Aplicada, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP.
- BORRELLY D. F.: **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**. 2002. 108 p. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, SP.
- BOTELHO E. C.; BISCARO R. S.; TAKAHASHI M. F. K.; FAEZ R.; REZENDE M. C.: Estudo reológico de tintas de poliuretano contendo Pani-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de microondas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, nº 4, p. 318-327, 2002.
- BRESLIN C. B.; FENELON A. M.; CONROY K. G.: Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers. **Materials and Design**, v. 26, p. 233-237, 2005.
- BRETT A. M. O.; BRETT C. M. A.: **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
- BRUTTING W.; BERLEB S.; MUCKL A. G.: Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. **Organic Elec.**, v. 15, nº 3, 2003.
- CAN M.; PEKMEZ N. O.; YILDIZ A.: Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline. **Polymer**, v. 44, p. 2585-2588, 2003.
- CANEVAROLO JR. S. V.: **Ciência dos polímeros**. Artliber Ltda, São Paulo, 2002.
- CASES F.; HUERTA F.; GARCÉS P.; MORALLLÓN E.; VÁZQUEZ J. L.; Voltammetric and in situ FTIRS study of the electrochemical oxidation of aniline from aqueous solutions buffered at pH 5. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 501, p. 186-192, 2001.
- CHIACHIO R. S.: **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor**. 2004. 103 p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- CHRISTENSEN W. H.; SINHA D. N.; AGNEW S. F.: **Sensors and Actuators B.**, v. 10, p. 140, 1993.

CLEGG D. W.; COLLYER A. A.: **Irradiation effects on polymers**. Elsevier Applied Science, London, 1991.

CONROY K. G.; BRESLIN C. B.: The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 721-732, 2003.

CONSOLIN FILHO N.: **Desenvolvimento de novos materiais para a detecção de pesticidas**. 2002. 152 p. Tese (Doutorado) em Ciência e Engenharia de Materiais, Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

CRUZ C. M. G. da S.: **Estudo eletroquímico e elipsométrico de filmes de polianilina depositados potenciostaticamente**, 1995. 104 p. Tese (Doutorado) em Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

CRUZ, C. M. G. da S.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical and ellipsometric studies of polyaniline films grown under cycling conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 428, p. 185-192, 1997.

CRUZ T. G. S.: Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de força atômica e voltametria cíclica. **Revista Physical**, v. 1, p. 29-36, 2000.

DALMOLIN C.; CANOBRE S. C.; BIAGGIO S. R.; ROCHA R. C. F.; BOCCHI N.: Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 865, p. 86-93, 2004.

DAMOS F. S.; MENDES R. K.; KUBOTA L. T.: Aplicações em QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para desenvolvimento de (Bio) sensores. **Química Nova**, v. 27, nº 6, p. 970-979, 2004.

DE PAOLI M. A.; GAZOTTI W. A.: Electro chemistry, polymers and opto-electronic devices: a combination with a future. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, nº 4, p. 410-424, 2002.

EVORA M. C. C.; GONÇALEZ O. L.; DUTRA R. C. L.; DINIZ M. F.; WIEBECK H.; ANDRADE E SILVA L. G.: Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de poliamida-6, reciclada e irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, nº 1, p. 60-68, 2002.

EVORA M. C. C.; MACHADO L. D. B.; LOURENÇO V. L.; GONÇALEZ O. L.; WIEBECK H.; ANDRADE E SILVA L. G.: Thermal analysis of ionizing radiation effects on recycled polyamide-6. **Therm. Anal. Cal.**, v. 67, p. 327-333, 2003.

FENG J.; ZHOU Y.; MACDIARMID A. G.: Oligomers and isomers: new horizons in poly-anilines. **Syntetic Metals**, v. 100, p. 131-140, 1999.

FERNANDES J. C. B.; KUBOTA L. T.: Eletrodos íons seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v. 24, nº 1, p. 120-130, 2001.

FONTANA J. A. C.: **Síntese e caracterização de polianilinas em meio aquoso – etanólico na presença de DBSA**, 2003. 103 p. Dissertação (mestrado) em Engenharia de Materiais, Programa Interdisciplinar de Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

FREIRE S. R.; PESSOA C. A.; KUBOTA L. T.: Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26, nº 3, p. 381-389, 2003.

FUNGARO D. A.: Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. **Eclética Química**, v. 29, p. 6-11, 2004.

GARCIA E. A. C.: **Biofísica**. Sarvier Editora, São Paulo, 2002.

GENIES E. M.; TSINTAVIS, C. Electrochemical behavior, chronocoulometric and kinetic study of the redox mechanism of polyaniline deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 200, p. 127-145, 1986.

GENIES E. M.; BOYLE A.; LAPKOWSKI M.; TSINITAVIS C.: Polyaniline: a historical survey. **Syntetic Metals**, v. 36, p. 139, 1990.

GERARD M.; CHAUBEY A. .; MALHOTRA B. D.; Applications of conducting polymers to biosensors, **Biosensors & Bioelectronics**, v.17, p. 345-359, 2002.

GOSPODINOVA N.; TERLEMEZYAN L.: Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1443-1484, 1998.

GREENHAM N. C.; FRIEND R. H.: Semiconductor device physics of conjugated polymers. **Sol. Stat. Phys.**, v. 49, p. 5-7, 1995.

HALLIDAY D.; RESNICK R.: **Física**. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 4ª edição, vol. 3, 1998.

HEEGER A. J.: **Synthetic Metals**, v. 125, p. 23-42, 2002.

IVANOV V. S.: **Radiation chemistry of polymers**. USP, Utrech, The Netherlands, 1992.

IVANOV V. S.; MOKREVA P.; ISAKOVA V.; TERLEMEZYAN L.: Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings. **Thin Solid Films**, v. 441, p. 44-49, 2003.

KAHOL P. K., KUMAR K. K. S.; GEETHA S.; TRIVEDI D. C.: Effect of dopants on electron localization length in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 139, p. 191-200, 2003.

KISSINGER P. T.; HEINEMAN W. R.: Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, nº 9, p. 702-706, 1983.

KO J. M.; SONG R. Y.; YU H. J.; YOON J.W.; MIN B. G.; KIM D.W.: Capacitive performance of the composite electrodes consisted of polyaniline and activated carbons powder in a solid-like acid gel electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 873-876, 2004.

LEE Y.; JOO B.; CHOI N.; LIM J.; HUH J.; LEE D.: Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film. **Sensors and Actuators B**, v. 93, p. 148-152, 2003.

LIMA A. P. da C.: **Efeitos da radiação gama nas propriedades elétricas da polianilina**, 1999. 83 p. Dissertação (Mestrado) em Dosimetria e Instrumentação, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

MACDIARMID A. G.: Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, p.11-22, 2002.

MAIA D.; DE PAOLI M-A.; ALVES O. L.; ZARBIN A. J. G.; NEVES S.: Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.

- MALINAUKAS A.: Chemical deposition of conducting polymers. **Polymer**, v. 42, p. 3957-3972, 2001.
- MANO E. B.: **Polímeros como materiais de engenharia**. E. Blucher, São Paulo, 1991.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C.: **Introdução a polímeros**. E. Blucher, 2a edição, São Paulo, 1999.
- MASCARO L. H.; GONÇALVES D.; BULHÕES L.O.S.: Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. **Thin Solid Films**, v. 461, p. 243-249, 2004.
- MATTOSO L. H. C.: Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, nº 4, p. 388-399, 1996.
- MELO C. P.: Polímeros Condutores. **Ciência Hoje**, v. 6, n. 36, p. 40-47, 1987.
- MESQUITA A. C.; MORI M.N.; VIEIRA J. M.; ANDRADE E SILVA L. G.: Vinyl acetate polymerization by ionizing radiation. **Rad. Phys. Chem.**, v. 63, p. 465-468, 2003.
- MOTHEO, A. J. ; SANTOS JÚNIOR, J. R. ; VENÂNCIO, E. C. ; MATTOSO, L. H. C. . Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6977-6982, 1998.
- MUNFORD M. L.: **Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino**. 1998. 164 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- MUKHIN, K. N. **Experimental nuclear physics**. Physics of atomic nucleus. Moscow: Mir Publishers, vol. 1, 1987.
- NEVES S.; FONSECA C. P.: Influence of template synthesis on the performance of polyaniline cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 107, p. 13-17, 2002.
- NOEL M.; VASU K.I.: **Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry**. Aspect Publications, London, 1990.
- O'DONNELL B.; WHITE J. R.; HOLLING S. P.: Molecular weight measurement in weathered polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p. 1607-1618, 1994.

OTERO T. F.; BOYANO I.: Potentiostatic oxidation of polyaniline under conformational relaxation control: experimental and theoretical study. **J. Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 4269-4276, 2003.

PASHCHUK A.; MOYA L. M.; PASHCHUK S. A.; SCHELIN H. R.; CRUZ C. M. G. da S.: Studies of electrical properties of polyaniline irradiated by X-rays. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, nº. 3B, 2005.

PATERNIO L. G.; CONSTANTINO C. J. L.; OLIVEIRA JR. O. N.; MATTOSO L. H.: Self-assembled films of poly(*o*-ethoxyaniline) complexed with sulfonated lignin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 23, p. 257-262, 2002.

PAWLICKA, A.; PEREIRA, E.C.; NASCIMENTO, O.R.; BULHOES, L.O.S.; FARIA, R.M.; WALMSLEY, L.: Gigahertz conductivity of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> doped poly(3-methylthiophene) obtained from electron spin resonance measurements. **J. Magnetic Resonance, Series A**, v. 108, p. 62-64, 1994.

PEREIRA A. C.; SANTOS A. S.; KUBOTA L. T.: Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, nº 6, p. 1012-1021, 2002.

PRASAD K. R.; MUNICHANDRAIAH N.: Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 459-468, 2001.

PRASAD, K. R.; MUNICHANRAIAH, N. Potentiodynamic deposition of polyaniline on stainless Steel. **Journal of Electrochemical Society**, 149, p. A1393-A1399, 2002.

PRON A.; RANNOU P.: Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.

PUD A.; OGURTSOV N.; KORZHENKO A.; SHAPOVAL G.: Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1701-1753, 2003.

RABELLO M.: **Aditivção de polímeros**. Artliber, São Paulo, 2000.

RAKHMANOVA S. V.; CONWELL E. M.: Electric-field dependence of mobility in conjugated polymer films. **Appl. Phys.**, v. 72, nº 25, p. 3822, 2000.

- RIUL JR. A.: Artificial taste sensor: efficient combination of sensors made from langmuir-blodget films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of na azobenzene-containing polymer. **Langmuir**, v. 18, nº. 1, p. 239-245, 2002.
- RIUL JR. A.; SOTO A. M. G.; MELO S. V.; MATTOSO L. H.C.: An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 109-116, 2003.
- RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer Systems**, Taylor & Francis, Washington, 1996.
- ROTH S.; GRAUPNER W.: Conductive polymers: evaluation of industriak applications. **Synthetic Metals**, v. 55, p 3623-3631, 2002.
- SANTOS JR. J. R.; MALMONGE J. A.; SILVA A. J. G. C.; MOTHEO A. J.; MASCARENHAS Y. P.; MATTOSO L. H. C.: Characteristics of polyaniline electropolymerized In camphor sulfonic acid. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1-3, p. 141-142, 1995.
- SCAFF L. A. M.: **Física da radioterapia**. Sarvier Editora, São Paulo, 1997.
- SCOTT C.: Electronics put in on plastics. **Phys. World, Oct**, 1998.
- SEVIL U. A.; GUVEN O.; KOVASC A.; SLEZSAK I.: **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, p. 575, 2003.
- SHIMANO J. Y.; MACDIARMID A. G.: Phase segregation in polyaniline: a dynamic block copolymer. **Synthetic metals**, v. 119, p. 365-366, 2001.
- SILVA, G. M., Electric-field effects on the competition between polarons and bipólarons in conjugated polymers, **Phys. Rev. B.**, v. 61, 10777, 2000.
- SOUZA G. G. B.; DE CASTRO C. S. C.; MONTEIRO E. E. da C,: Fotodegradação de polímeros clorados irradiados com a luz sincrotron – i. emissão de gases. **Química Nova**, v. 24, nº 3, p. 303-306, 2001.
- SUYICHUK A V.; WHITE J. R.: Analysis of chain-scission and crosslinking rates in the photo-oxidation of polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 3015-3023, 2000.

STEJSKAL J.; GILBERT R. G.: Polyaniline. preparation of a conducting polymer. **Purê and Applied Chemistry**, v. 74, p. 857-867, 2002.

STRADIOTTO N. R. ; YAMANAKA H. ; ZANONI M. V. B. : Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, nº 2, p. 159-173, 2003.

TAKASHIMA, W.; PANDEY, S.S.; KANETO, K.. Cyclic voltammetric and electrochemomechanical characteristics of freestanding polypyrrole films in diluted media. *Thin Solid Films*. v. 438, p. 339-345, 2003.

TALLMAN D. E.; SPINKS G.; DOMINIS A.; WALLACE G. G.: Electroactive conducting polymers for corrosion control. **Journal Solid Satate Electrochem**, v. 6, p. 73-84, 2002.

TAUHATA L.; SALATI I. P. A.; DI PRINZIO R.; DIPRINZIO A.: **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. Instituto de radioproteção e dosimetria. Comissão nacional de energia nuclear. Rio de Janeiro, 5º revisão, 2003.

TICIANELLI E. A.; GONZALEZ E. R.: **Eletroquímica: princípios e aplicações**. Edusp, São Paulo, 1998.

VAN VLACK L. H.: **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Campus, Rio de Janeiro, 1984.

VARELA H.; HUGUENIN F.; MALTA M.; TORRESI R. M.: Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Química Nova**, v. 25, nº 2, p. 1-37, 2002.

WEI Y.; JANG G-W.; CHAN C-C, HSUEH K. F.; HARIHARAN R.; PATEL S. A.; WHITECAR C. K.: Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 7716-7721, 1990.

WOLBARST A.B.: **Physics of radiology**. Appleton & Lange Norwalk, Connecticut, 1993.

WOLSZCZAK M.; KROH J.; ABDEL-HAMID M. M.: Some aspects of the radiation processing of conducting polymers. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 45, n. 1, p. 71-78, 1995.

YAJIMA E. M.: **Estudo das propriedades redox da polianilina aplicada como matriz ativa para sensores eletroquímicos**. 2003. 87 p. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, PR.

YAMAZAKI A.; LUDERMIR T. B.: **Classificação de safras de vinho por um nariz artificial com redes neurais**, 2001. Centro de Informática, Universidade de Pernambuco, Recife, PE.

ZOPPI R.; DE PAOLI M. A.: Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, p. 560-567, 1993.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)